Phil. Buch
Berlin S.O. 16.

Chemische Fabrik
Stockhausen & Cie.
Buch & Landauer A.-G.
BERLIN SO.16

XIV. 12

~~A 100.~~

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DE

LEURS APPLICATIONS AUX TEXTILES

TEINTURE, IMPRESSION, APPRÊTS

13e ANNÉE

TOME XIII

TOURS, IMPRIMERIE E. ARRAULT ET Cie.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DE LEURS APPLICATIONS AUX TEXTILES

TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS

GÉNÉRALITÉS THÉORIQUES ET PRATIQUES — FABRICATION ET APPLICATIONS

PRODUITS CHIMIQUES, MATIÈRES PREMIÈRES

(Paraît le 1er de chaque mois)

Directeur général :

LÉON LEFÈVRE

TOME TREIZIÈME

FORMANT

L'ANNÉE 1909

PARIS

64, Rue de la Chaussée d'Antin (IXe)

—

1909

Digitized by the Internet Archive
in 2010 with funding from
NCSU Libraries

http://www.archive.org/details/revuegnrale13pari

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DE LEURS APPLICATIONS AUX TEXTILES

13e Année — N° 145. — Tome XIII — 1er Janvier 1909

SUR LA FORMATION DU ROUGE DE PARANITRANILINE

Par MM. M. PRUD'HOMME et A. COLIN.

Les rouges de paranitraniline, produits directement sur tissu préparé en β-naphtolate de soude, varient de nuance et d'intensité, d'après la nature de l'acide, qui se trouve à l'état libre, dans le bain de paranitrodiazobenzène, où l'on plonge le tissu. On a constaté, par exemple, qu'un bain de diazoïque, renfermant par litre 1/10 de molécule de paranitraniline et 1/10 de molécule HCl libre, donne un rouge plus jaunâtre et moins nourri, qu'un bain renfermant au litre 1/10 de molécule $C^2H^4O^2$ libre, et que ce dernier bain, additionné d'un excès d'acétate de soude, donne un rouge plus bleuâtre et plus plein encore.

M. Goldschmidt, et après lui M. Lichtenstein (1) attribuent ces différences à la *concentration du bain en ions hydrogène*. Le coefficient d'ionisation d'une solution d'HCl à 1 molécule d'acide pour 10 litres d'eau, est en effet, à 18° : $\gamma = \frac{351}{380} = 0{,}923$, tandis que celui de l'acide acétique à la même dilution est $\gamma = \frac{4{,}6}{350} = 0{,}013$. Le premier est donc 71 fois plus grand que le second, c'est-à-dire que le bain à HCl renferme 71 fois plus d'ions hydrogène libre que le bain à $C^2H^4O^2$. Le troisième bain composé d'acide acétique et d'acétate de soude renferme deux électrolytes *homo-ioniques*, c'est-à-dire ayant un ion commun, et dans ce cas le coefficient d'ionisation de l'acide acétique, demi-électrolyte, est très faible et se rapproche de zéro.

Le rouge de paranitraniline est donc d'autant plus beau que la concentration en ions hydrogène du bain de diazoïque est plus faible.

C'est une constatation de fait, mais non une relation de cause à effet bien établie, ni une explication du phénomène.

On peut, il est vrai, faire intervenir les ions hydrogène, mais à la condition de considérer simultanément les ions Cl et $C^2H^3O^2$, et il semble indiqué d'étudier leur action sur le naphtolate de soude.

Comme la formation du rouge de *p*-nitraniline est presque instantanée, nous avons cherché à décomposer le phénomène en deux phases. Dans la première, le tissu, préparé en naphtolate de soude, est soumis, pendant un temps très court, à l'action de bains acides suffisamment étendus, ou à l'action de l'eau pure. Dans la deuxième phase, ces mêmes échantillons sont mis en contact avec un bain de diazoïque.

Le tissu de coton est préparé au foulard, avec le bain suivant, puis séché :

25 grammes β-naphtol
25 grammes soude à 40° B
1 litre eau.

Série I

Des échantillons de mêmes dimensions, 1 décimètre carré environ, sont suspendus à une baguette de verre et plongés simultanément, pendant une seconde environ, dans les bains suivants :

1.	2.
10 gr. HCl à 22° B (1/10 mol.). 1 litre eau	6 gr. $C^2H^4O^2$ (1/10 mol.) 1 litre eau
3.	**4.**
6 gr. $C^2H^4O^2$ (1/10 mol.). 41 gr. acétate de soude (3/10 mol.). 1 litre eau.	Eau distillée

On les retire et on les plonge à la fois dans quatre vases différents, qui renferment la même quantité du bain de diazoïque suivant :

14 grammes *p*-nitraniline (1/10 mol.).
7 — nitrite de soude (1/10 mol.).
31 — HCl à 20° B (3/10 mol.).
54 — acétate de soude (4/10 mol.).
1 litre eau.

Ce bain renferme donc 1/10 molécule acide acétique libre et 2/10 molécule acétate de soude.

Après cinq minutes de contact, les échantillons sont lavés et séchés. En cotant l'intensité du rouge de 0 à 10, ce dernier chiffre correspondant dans chaque série à l'échantillon dont le rouge est le plus intense, et en représentant la concentration

(1) *R. G. M. C.*, 1908, p. 369.

en ions libres pour le volume de 10 litres par le coefficient d'ionisation, auquel elle est proportionnelle, les résultats obtenus correspondent approximativement aux nombres suivants :

Numéros des essais	Concentration en ions	Intensité relative des rouges
1	0,923	8
2	0,013	10
3	très faible	6
4	0	4

On peut de ces premiers essais tirer les conclusions suivantes. Dans l'eau pure le naphtolate de soude se diffuse et se dissout plus rapidement que dans la solution d'acide acétique et d'acétate de soude, où l'acide acétique est presque à l'état de *molécule neutre*. Dans le cas de l'acide acétique seul, qui donne le rouge le plus intense, la mince couche de naphtol précipité sur la fibre doit probablement protéger le naphtolate restant contre la diffusion. Il doit en être de même dans le cas de HCl, mais la quantité d'ions libres étant considérablement supérieure, la quantité de naphtol précipité est beaucoup plus grande et l'on sait que le naphtol libre se copule mal avec le diazoïque.

Série II

Pour bien mettre en évidence la diffusion du naphtolate de soude, on a passé quatre échantillons de tissu, préparé en naphtolate de soude, dans les quatre bains :

1.	2.
6 gr. acide acétique 1 litre eau	6 gr. acide acétique 41 gr. acétate de soude 1 litre eau
3.	**4.**
41 gr. acétate de soude 1 litre eau	Eau distillée

puis dans le bain diazoïque de la série I.

Les rouges obtenus peuvent se coter ainsi :

Numéros des essais	Concentration en ions	Intensité relative des rouges
1	0,013	8
2	très faible	8
3	0	10
4	0	5

Si l'on refait cette série en poussant la durée du contact à 5 ou 6 secondes, les résultats sont modifiés comme suit :

Numéros des essais	Intensité relative des rouges
1	8
2	10
3	6
4	4

Il y aurait à peu près équivalence entre la quantité de naphtol précipité par l'acide acétique et la quantité de naphtol perdu par la diffusion du naphtolate de soude.

Série III

Cette série a été faite avec la coupure 1/3 des 3 bains acides de la série I et avec l'eau pure. Par suite de la dilution, le coefficient d'ionisation de HCl est passé de 0,923 à 0,961, et celui de $C^2H^4O^2$ de 0,013 à 0,026, c'est-à-dire qu'il a doublé. Mais comme la quantité d'acide est devenue 4 fois plus faible, les concentrations réelles en ions Cl et $C^2H^3O^2$ sont proportionnelles à $\frac{0,961}{4} = 0,24$ et $\frac{0,026}{4} = 0,006$. La concentration en ions Cl n'est donc plus que 40 fois plus grande que celle en ions $C^2H^3O^2$.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Numéros des essais	Concentration en ions	Intensité relative des rouges
1	0,240	10
2	0,005	10
3	très faible	8
4	0	4

Série IV

Cette série a été faite avec la coupure 1/10 des 3 bains acides de la série I et avec l'eau pure. Par suite de la dilution, le coefficient d'ionisation de HCl est devenu 0,967 et celui de $C^2H^4O^2$ 0,042, qui, divisés par 11, donnent 0,088 et 0,004. La concentration en ions Cl n'est plus que 22 fois plus grande que celle en ions $C^2H^3O^2$.

Les résultats obtenus correspondent aux chiffres suivants :

Numéros des essais	Concentration en ions	Intensité relative des rouges
1	0,088	10
2	0,004	8
3	très faible	8
4	0	4

Les trois premiers rouges de la série III sont moins intenses que les rouges correspondants de la série I, et ceux de la série IV le sont moins que ceux de la série III.

Série V

Pour confirmer ces résultats, on a fait une nouvelle série d'essais où les échantillons sont plongés à la fois, exactement le même temps, d'une seconde, dans des bains acides, ayant la composition des bains acides des séries I, III et IV.

Numéros des essais	Bains	Concentration en ions	Intensité relative des rouges
1	10 gr. HCl + 1 lit. d'eau	0,923	10
2	Coup. 1/3	0,240	8
3	Coup. 1/10	0,088	4
4	6 gr. $C^2H^4O^2$ + 1 lit. d'eau	0,013	10
5	Coup. 1/3	0,006	8
6	Coup. 1/10	0,004	6

Dans les trois premiers essais la concentration en ions est notablement supérieure à celle des trois derniers. Il faut donc admettre que dans cette série l'influence de la diffusion est surtout prépondérante.

Série VI

Cette série et les suivantes ont pour but de montrer les différences dans le rouge, qui proviennent de la composition du bain de diazoïque. On a passé trois échantillons de tissu préparé en naphtolate de soude *dans l'eau distillée*. Puis chacun d'eux a été immergé 5 minutes dans un des trois bains de diazoïque suivants :

1.

16 grammes *p*-nitraniline
7 grammes nitrate de soude
31 grammes HCl à 22°
1 litre eau.

2.

Comme 1.
Ajouter :
27 gr. acétate de soude

3.

Comme 1.
Ajouter :
54 gr. acétate de soude.

Numéros des essais	Intensité relative des rouges
1	2
2	8
3	10

La composition des diazoïques en acide libre est de 1/10 molécule HCl ou 1/10 mol. $C^2H^4O^2$ par litre.

Série VII

On a passé trois échantillons de tissu préparé en naphtolate de soude dans un bain renfermant 10 *grammes HCl à 22° B. pour 1 litre eau*, puis dans les trois diazoïques précédents.

Numéros des essais	Intensité relative des rouges
1	3
2	10
3	9

Les rouges de cette série sont plus foncés que les rouges correspondants de la série VI.

Série VIII

On a passé trois échantillons de tissu préparé en naphtolate de soude dans un bain renfermant 6 *grammes $C^2H^4O^2$ pour 1 litre eau*, puis dans les trois diazoïques précédents.

Numéros des essais	Intensité relative des rouges
1	3
2	10
3	10

Les rouges de cette série sont plus foncés que les rouges correspondants de la série VII.

Série IX

On a passé trois échantillons de tissu préparé en naphtolate de soude dans un bain renfermant 6 *grammes acide acétique et 41 grammes acétate de soude pour 1 litre eau*, puis dans les trois diazoïques précédents.

Numéros des essais	Intensité relative des rouges
1	4
2	10
3	10

Les rouges de cette série sont encore plus foncés que les rouges correspondants de la série VIII.

Les phénomènes principaux, qui interviennent dans la formation instantanée du rouge de *p*-nitraniline, peuvent être résumés ainsi.

Il y a une action de l'acide libre qui est proportionnelle à la concentration en ions et met du naphtol en liberté. Si, toutes choses égales d'ailleurs, la concentration en ions, atteint une valeur convenable, la quantité de naphtol libéré sera faible; la mince couche qu'il formera sur la fibre pourra exercer une action protectrice sur le naphtolate de soude et l'empêcher de se diffuser. Si la concentration en ions est excessive, il se précipite une trop forte proportion de naphtol, et comme celui-ci se copule mal avec le diazoïque, l'intensité du rouge se trouve amoindrie.

Les phénomènes de diffusion et de dissolution du naphtolate de soude semblent surtout présenter de l'importance. Leur action est maxima avec l'eau pure: elle varie avec la nature de l'acide et des sels en présence. Ceux-ci peuvent agir directement pour s'opposer à la diffusion du naphtolate, mais ils peuvent aussi modifier le degré d'ionisation du sel de diazonium, s'ils sont homo-ioniques avec celui-ci.

Nous nous réservons de poursuivre cette étude.

PROCÉDÉ ÉLECTRO-CHIMIQUE DE BLANCHIMENT

Toutes les fibres animales ou végétales peuvent subir le traitement indiqué et breveté par M. E. A. Pouzenc.

Ce traitement consiste à décomposer, par l'électricité, une série de produits : acide borique, ortho et métaborates alcalins, biborates, perborates, etc., en solution aqueuse, à 50° C.

Dans cette solution, on immerge la substance à blanchir préalablement lavée et on fait passer le courant pendant 15 à 60 minutes selon la difficulté de blanchir.

Le produit est ensuite retiré du bac électrolytique et passé dans le bain suivant :

Eau.	1.000 litres.
Acide sulfurique. . . .	1.000 c. c.
Violet acide.	1 à 4 grammes.

Après dix minutes, la substance blanche est essorée et séchée.

ACTION DES HYDRACIDES ET DE LEURS SELS SUR LA SOIE

Dans des publications antérieures (1) j'ai étudié les causes d'un accident connu en soierie sous le nom de taches rouges ou taches de rouille. Ces taches se produisaient spontanément sur les tissus de soierie, principalement les tissus de nuance claire, après un magasinage plus ou moins prolongé et fusaient les étoffes.

Ces accidents, qui avaient occasionné de très graves déboires, avaient été l'objet d'un travail de MM. Gnehm, Roth et Thomann (2).

Ces savants avaient fait un très grand nombre d'expériences dans le but de reproduire ces taches, ils n'obtinrent que des résultats négatifs : cependant ils purent constater que des taches analogues se produisaient sur certains tissus sous l'influence de la sueur.

Dès 1897 j'avais étudié ces accidents et après un travail de quatre années, je pus déterminer d'une façon précise l'agent chimique provoquant sur les tissus les taches en question : cet agent était le chlorure de sodium renfermé dans la sueur.

La publication de mon travail en 1902 eut un grand retentissement et souleva d'ardentes discussions dans le monde de la teinture et de la fabrique.

A première vue, il paraissait difficile d'admettre qu'un sel qui paraissait aussi inoffensif que le sel marin pût être la cause d'une altération aussi profonde des nuances et des étoffes. Il fallut cependant bien se rendre à l'évidence.

Mes expériences répétées par un grand nombre de chimistes et d'industriels sur des tissus de provenances diverses donnèrent lieu dans tous les cas à des résultats qui confirmèrent absolument mes expériences (3).

Les seules divergences observées portèrent sur le temps que mettaient les taches synthétiques à se produire, temps qui était très variable suivant les contrées où les expériences étaient faites.

M. le professeur Gnehm, qui fit le premier cette constatation (4) avec une obligeance dont je tiens à le remercier tout particulièrement ici, voulut bien se prêter à des expériences comparatives afin de déterminer la cause de ces divergences.

Sur des tissus sans charge et chargés teints en lilas au violet de méthyle et en turquoise au bleu carmin N, M. Gnehm fit des touches avec des solutions de chlorure de sodium chimiquement pur à diverses concentrations. La moitié des échantillons fut conservée par lui à Zurich et l'autre me fut envoyée à Lyon. La date à laquelle les taches firent leur apparition permit de découvrir que les taches se produisirent plus vite à Lyon qu'à Zurich et que les tissus sans charge se tachèrent moins vite que les tissus chargés.

Dans le but de rechercher quelle était la cause de ces différences d'activité dans les différentes régions, et surtout pour élucider la question du mécanisme de cette altération des tissus de soierie, j'entrepris de faire des expériences comparatives dans différentes régions.

Avec l'obligeant concours de M. Maurice Prud'homme, je pus faire des expériences comparatives à Epinal, à Paris et à Lyon, sur du tissu sans charge et chargé que M. Prud'homme lui-même avait traité avec des solutions diluées de chlorure de sodium de concentrations différentes.

Avec d'autres collaborateurs je pus conserver comparativement des échantillons pendant un an à Lyon, altitude 160 mètres aux Haudères (Val d'Herens) : Suisse, altitude 1.500 mètres et à la cabane du clocher de Bertol, altitude 3.400 mètres, enfin à Turin, en Italie. La comparaison de l'altération de ces différents échantillons démontra que, quelle que soit la région envisagée, l'altération se produisait ; les taches apparaissant d'autant plus vite que le climat était plus chaud et plus humide.

La pureté de l'atmosphère ne pouvait être mise en cause, puisque l'échantillon conservé à la cabane de Bertol, au centre d'un massif glaciaire important, se tacha quoique moins vite que ceux conservés à plus basse altitude et à température plus élevée.

La température était donc le facteur principal de la rapidité de l'altération. On avait déjà observé que les réclamations étaient bien plus importantes lorsque les tissus étaient expédiés dans des pays chauds que dans des régions froides. Cependant expérimentalement M. Gnehm et moi-même nous n'avions pu, en maintenant au laboratoire des échantillons à des températures variables, augmenter la rapidité de l'altération des tissus traités par le chlorure de sodium.

Depuis mes premières expériences, j'ai reconnu qu'en maintenant à l'étuve les tissus à des températures variables, on ne tenait pas compte d'un facteur important, l'état hygrométrique de l'atmosphère, qui joue un rôle considérable dans le phénomène d'altération.

En répétant à nouveau mes expériences non plus en suspendant mes échantillons dans une étuve à des températures variables, mais en enfermant ces échantillons dans des tubes scellés ou des flacons cachetés de façon à ce qu'ils ne subissent pas de dessiccation, je pus expérimentalement produire en quelques jours des altérations qui mettaient de longs mois à se produire à la température ordinaire. Les expériences suivantes montrent l'action activante de la chaleur.

Du taffetas sans charge tramé Japon 44 deniers teint en blanc a été découpé en bandes de 2 centimètres et demi, puis essayé au dynamomètre en trame. La moitié des bandes de tissu ont été traitées par une solution de chlorure de sodium pur à 25 grammes par litre puis essorées entre des doubles de papier buvard et séchées à l'air. Cette opération a fait absorber au tissu 0.75 p. 100 de son poids de chlorure de sodium.

Les échantillons traités et non traités ont été enfermés dans des flacons cachetés, puis une série a été chauffée pendant un mois à une température constante de 40° C. ; d'autres échantillons ont été conservés à la température ambiante et essayés au

dynamomètre après un an et trois ans de conservation.

Le même essai a été répété sur du taffetas blanc tramé Japon 36 deniers, chargé au silicophosphate d'étain.

Les essais dynamométriques ont donné :

		BANDES DE TRAME DE 2 CENT. 1/2 MOYENNE DE 12 ESSAIS.							
		TÉNACITÉ				ALLONGEMENT A LA RUPTURE			
		Initiale	Après 1 mois à 40°	Après 1 an tempér. ord.	Après 3 ans tempér. ord.	Initiale	Après 1 mois à 40°	Après 1 an tempér. ord.	Après 3 ans tempér. ord.
Trame sans charge	type non traité	16k5	16k3	16k5	16k1	21 0 0	18 5	19 5	18 0 0
	type traité 0,75 p. 100 NaCl.	16 5	10 »	9 5	3 2	21 —	11 »	11 5	0 5
Trame chargée	type non traité	13k5	12k1	12k8	10k6	9 0 0	7 6	7 3	4 0 0
	type traité 0,75 p. 100 NaCl.	13 5	6 7	7 2	fusé	9 —	2 9	3 1	»

Après trois ans de conservation, l'échantillon chargé traité par le chlorure de sodium était tellement altéré que l'on n'a pas pu prendre sa résistance au dynamomètre.

On peut se demander pourquoi cette altération n'a pas été signalée plutôt, étant donné que les tissus de soierie ont été soumis de tout temps à l'action de la sueur.

En recherchant de vieux tissus ayant été portés et par conséquent soumis à l'action de la sueur, il me fut facile d'y caractériser la présence de taches en tous points semblables à celles observées sur les tissus modernes. De plus, l'action du chlorure de sodium reproduisit sur ces tissus sans charge, dont quelques-uns dataient de 1845, des taches absolument identiques.

Pour quelle raison ces accidents se multiplièrent-ils de 1897 à 1903 de façon à inquiéter au plus haut point les manipulateurs de soierie ? Cela tient probablement à l'emploi de charges de plus en plus élevées et probablement aussi à la multiplication du tissage des étoffes à la campagne. Il est en effet avéré que certains centres de tissage où les soins de propreté étaient rudimentaires donnèrent lieu à de nombreux accidents, alors que dans d'autres régions les mêmes matières premières ne donnaient lieu que très rarement à des accidents de ce genre, lesquels étaient même inconnus dans certaines usines où des soins de propreté étaient exigés du personnel.

On ne saurait nier que mon travail, en attirant l'attention des manipulateurs de soierie sur cette question, n'ait amené une grande amélioration, car depuis plusieurs années ces accidents, sans disparaître complètement, sont devenus plus rares.

Cependant comme il est impossible de soustraire entièrement les tissus de soierie à l'action de la sueur, il me parut nécessaire de rechercher quel était le mécanisme de l'action altérante des chlorures sur la soie afin de tâcher d'y porter remède ; le présent travail est le résumé de mes recherches sur ce sujet.

Conditions favorisant l'altération. — Dans mon premier travail, j'ai déjà montré que, pour que l'altération se produise, il faut que la dose de chlorure de sodium déposée sur la fibre ne soit pas trop élevée. Les tissus imprégnés de solutions concentrées de sel puis séchés ne s'altèrent pas sensiblement alors que les mêmes tissus imprégnés de solution diluées s'altèrent très rapidement. Je possède un échantillon de taffetas chargé sur lequel des touches ont été faites avec des solutions concentrées de sel en juillet 1901. Après sept ans, les parties imprégnées de la solution concentrée de sel sont à peu près inaltérées alors que le pourtour de la partie touchée où le sel s'est diffusé est entièrement fusée et présente des taches caractéristiques. Sur ce même tissu, en juillet 1901, j'avais pu produire des taches en trois semaines avec des solutions de sel à 25 grammes par litre.

L'altération ne se produit donc qu'avec des solutions diluées ; des expériences nombreuses m'ont montré que l'action du chlorure de sodium sur la soie semble cesser lorsqu'il se trouve déposé sur le tissu en quantité plus grande que n'en peut dissoudre l'eau hygrométrique que renferme la fibre.

J'ai également montré que l'altération se produit sur la soie sans charge, quoique moins rapidement que sur la soie chargée. Les substances qui constituent les charges métalliques ne peuvent donc être considérées que comme des agents activant la réaction. Quant aux colorants fixés sur la fibre, ils ne sont que des indicateurs ; certains virent sous la réaction et s'altèrent en même temps que la soie ; d'autres peu nombreux, résistant à l'altération, ne changent pas de nuance mais la soie n'est pas moins altérée.

J'ai également montré que le chlorure de sodium n'est pas le seul chlorure capable de provoquer cette altération, mais qu'elle est propre à tous les chlorures et à l'acide chlorhydrique lui-même.

Les expériences suivantes ont été faites pour rechercher quel était le rapport d'activité des différents chlorures sur la soie.

Le 23 avril 1903, des échantillons de tissus soie sans charge et chargés 50 p. 100 au silicophosphate d'étain ont été teints en turquoise avec une matière colorante très sensible à l'action des chlorures, le bleu carmin N, puis sur ces tissus on a fait des touches avec des solutions d'acide chlorhydrique et de différents chlorures, solutions renfermant toutes la même quantité d'HCl correspondant à : 10 p. 100, 5 p. 100, 2,5 p. 100, 1,25 p. 100 de NaCl.

Par cette opération le tissu absorbait dans chaque touche environ 20 p. 100 de son poids de liquide, ce qui fait que chaque essai renfermait respectivement à peu près 2 p. 100, 1 p. 100, 0,5 p. 100 et 0,25 p. 100 de NaCl, ou la quantité équimoléculaire correspondante d'acide chlorhydrique ou des divers chlorures.

J'ai essayé les corps suivants : HCl, KCl, NaCl, NH^4Cl, $MgCl^2$, $BaCl^2$, $CaCl^2$, Al^2Cl^6, $MnCl^2$, $FeCl^2$, Fe^2Cl^6, $ZnCl^2$, $SnCl^2$, $SnCl^4$, $HgCl^2$. Le peu de solubilité du chlorure mercurique n'a permis de faire que l'essai correspondant à 1,25 p. 100 de NaCl.

Tous les tissus ont été conservés à l'abri de la lumière et examinés tous les quatre ou cinq jours, on a noté la date à laquelle les taches se sont produites sur les divers échantillons.

Dans la série correspondant à 10 p. 100 de NaCl quelques tissus ne se tachèrent pas, car les solutions étaient trop concentrées ; à l'heure actuelle, au bout de cinq ans, les parties traitées sont simplement entourées d'une auréole tachée. Par contre, tous les essais à 5 p. 100, 2,5 p. 100 et 1,25 p. 100 de NaCl se tachèrent tous sans exception. La rapidité avec laquelle les taches se sont produites a permis de les classer ainsi, au point de vue de leur activité:

HCl, $ZnCl^2$, NH^4Cl, $MgCl^2$, $MnCl^2$, Al^2Cl^6, $SnCl^2$, NaCl, $CaCl^2$, KCl, $BaCl^2$.

Les essais à 5 et à 2,5 p. 100 s'altérèrent à peu près aussi vite ; ceux à 1,25 p. 100 beaucoup plus lentement. La rapidité d'apparition des taches a varié entre 12 jours et un an et demi sur la soie sans charge et 12 à 100 jours sur la soie chargée.

Les sels de fer en s'oxydant produisirent des taches brunâtres, qui rendirent les observations difficiles. Les touches faites avec le protochlorure d'étain ne donnèrent pas de taches, seul le pourtour des endroits traités forma une auréole rouge.

Ces essais montrent que c'est l'acide chlorhydrique qui est l'agent de l'altération ; il est donc vraisemblable d'admettre que la première phase de la réaction est une mise en liberté d'acide chlorhydrique par suite d'un phénomène d'hydrolyse. Cette mise en liberté d'acide chlorhydrique est facile à mettre en évidence. En traitant un tissu sans charge teint avec un colorant très sensible aux acides (la disulfodiamidochrysarine est le colorant qui convient le mieux à cette expérience) par une solution de sel marin à 2,5 p. 100, on voit après dessiccation la nuance virer immédiatement au rouge vineux, comme si on traitait le tissu par un acide minéral dilué. En soumettant l'échantillon à l'action d'un alcali, on ramène de suite la nuance.

L'hydrolyse des solutions étant plus complète en solution diluée qu'en solution concentrée, on s'explique pourquoi seules les solutions diluées de chlorures provoquent l'altération de la soie.

Lorsqu'il s'agit de tissus chargés, on peut admettre que la soude mise en liberté sert à neutraliser l'acidité propre de la charge, ce qui facilite la mise en liberté de l'acide chlorhydrique et explique pourquoi les tissus chargés sont plus sensibles à l'action des chlorures que les tissus sans charge. Cette hypothèse trouve une vérification dans le fait qu'il est aisé de préparer des tissus sans charge plus altérables sous l'influence des chlorures que les tissus chargés ; il suffit pour cela de les aviver fortement à l'acide sulfurique.

J'ai pu cependant obtenir une altération très nette avec de la soie sans charge n'ayant subi aucun avivage, mais, dans ce cas, l'altération est beaucoup plus lente à se produire. Levrat a également confirmé ce fait (5). Dans ce cas, on doit admettre que la soie se comporte vis-à-vis de la soude mise en liberté comme un acide.

Voici donc un premier point établi : c'est l'acide chlorhydrique qui est l'agent provoquant l'altération et non point le métal combiné.

Il était intéressant de rechercher si d'autres hydracides ou leurs sels seraient capables de provoquer l'altération de la soie.

Des expériences identiques à celles effectuées avec l'acide chlorhydrique et les chlorures furent faites sur les mêmes tissus sans charge et chargés le 23 avril 1903 avec des solutions des corps suivants :

HBr, KBr, NaBr, NH^4Br, $MgBr^2$, $BaBr^2$, $ZnBr^2$.

HI, KI, NaI, NH^4I, MgI^2, BaI^2, CaI^2, ZnI^2.

HFl, KFl, NaFl, NH^4Fl.

Ces solutions correspondaient respectivement à 10 p. 100, 5 p. 100, 2,5 p. 100 et 1,25 p. 100 de NaBr, NaI, NaFl ou la quantité équimoléculaire correspondante de chacun de ces sels.

Je constatai que l'acide bromhydrique et les bromures donnèrent tous des taches caractéristiques identiques à celles observées avec les chlorures et l'acide chlorhydrique.

Cependant, les taches mirent plus longtemps à se produire que dans la série HCl chlorures.

Les différents sels se classent comme suit, au point de vue de l'activité : HBr, $ZnBr^2$, NH^4Br, $MgBr^2$, NaBr, $CaBr^2$, KBr, $BaBr^2$. La rapidité d'apparition des taches a varié entre 32 jours et 2 ans pour la soie sans charge et 22 à 105 jours pour la soie chargée.

Dans le cas de l'acide iodhydrique et des iodures, il ne se produisit pas de taches rouges ; mais au bout de quelques jours, on vit les parties touchées se colorer en jaune intense, par suite d'une mise en liberté d'iode que l'on put nettement caractériser en plaçant au-dessus des échantillons traités un papier amidonné, qui se colora en bleu par suite de la formation d'iodure d'amidon.

Dans le cas de l'acide fluorhydrique et des fluorures, il ne se produisit aucune altération. Aujourd'hui, au bout de cinq ans, c'est à peine si la nuance des parties tachées a changé.

Donc, l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique et leurs sels produisent la même altération sur la soie. Dans le cas de l'acide iodhydrique et des iodures, il y a mise en liberté d'iode; l'iode n'étant pas un oxydant assez énergique n'altère pas notablement les nuances ni la fibre, mais ce phénomène tend à démontrer que l'action de l'acide chlorhydrique et de ses sels est due à une mise en liberté de l'halogène, hypothèse que j'avais déjà envisagée.

L'altération de la fibre et le virage des couleurs seraient dus à un phénomène d'oxydation en présence de l'air et de l'eau, exprimé par les deux équations réversibles :

$$2\,HCl + O = 2\,H^2O + Cl^2$$
$$Cl^2 + 2\,H^2O = 2\,HCl + O$$

L'acide chlorhydrique serait donc l'agent de transport de l'oxygène de l'air sur la fibre, et on s'explique ainsi que de très petites quantités de chlorures puissent provoquer à la longue la désagrégation d'une quantité considérable de soie.

Si telle est bien la réaction cause de l'altération, en traitant les tissus teints avec des solutions diluées d'eau chlorée ou d'eau bromée, on doit pouvoir provoquer instantanément des taches identiques à celles que donnent à la longue HCl et les chlorures, HBr et les bromures. C'est en effet ce qui se passe, et soit directement en faisant des touches sur les tissus, soit en agissant sur des solutions aqueuses des colorants, on obtient tous les virages observés avec les taches produites spontanément ou artificiellement sur les tissus.

Les matières colorantes qui ne virent pas sous l'influence de l'eau chlorée sont celles qui ne donnent pas de taches sur tissus sous l'influence des chlorures ; elles sont assez rares.

Meister avait déjà observé qu'on obtenait une altération analogue aux taches spontanées en traitant les tissus par l'hypochlorite de chaux (6).

Un autre moyen de mettre en évidence le phénomène d'oxydation était d'imprégner la soie d'une substance capable de donner une coloration sous l'influence des agents oxydants. J'ai pu, en imprégnant la soie de solutions aqueuses à 1 p. 100 de méthylparamidophénol, et en la séchant, obtenir un tissu assez sensible aux phénomènes d'oxydation pour qu'en moins de douze heures une touche avec une solution de chlorure de sodium pur à 2 1 2 p. 100 produise, dans l'endroit taché, une tache brun clair, devenant, en quelques semaines, brun noir foncé.

Sous quelle influence l'oxydation de l'acide chlorhydrique et la mise en liberté de chlore qui en résulte se produisent-elles ? C'est ce qui reste à déterminer.

MM. Georgewics et Müller, dans un travail paru en 1903 (7), en étudiant les taches rouges sur les tissus de soierie, avaient observé que les tissus tachés renfermaient souvent des traces de fer et que la proportion de fer trouvée dans les endroits tachés n'était pas plus forte que dans les endroits non tachés, mais que, dans les parties tachées, le fer se trouvait à l'état peroxydé alors qu'il était à l'état protoxydé dans les parties non tachées. Ils conclurent de ces constatations que le fer devait jouer un rôle dans la formation des taches.

Cette opinion que le fer devait être l'agent provoquant la formation des taches avait déjà été envisagée par divers chimistes, mais la difficulté où l'on se trouvait de caractériser dans les parties tachées une quantité de fer supérieure à celle que l'on trouvait dans les parties non tachées avait fait abandonner cette hypothèse.

Ayant pris connaissance du travail de Georgewics et Müller, je me demandais si le fer ne serait pas l'agent catalytique capable de provoquer l'oxydation de HCl en présence de l'air.

Je repris les expériences de Georgewics et Müller et je pus constater comme eux que certains tissus renfermaient des traces de fer spécialement dans la chaîne, ce qui s'explique par suite de son passage dans les peignes du métier.

Je constatais aussi, comme eux, que dans les parties tachées le fer se trouvait à l'état peroxydé; mais dans tous les cas aussi, je constatais la présence de chlorure de sodium.

Sachant que l'altération que produit le chlorure de sodium est due à un phénomène d'oxydation, il n'y avait rien d'étonnant à ce que le fer se trouvant à l'état protoxydé sur le tissu se trouve à l'état peroxydé dans les parties tachées.

Je fis des expériences pour rechercher si le fer avait vraiment une action dans le phénomène d'altération produit par le chlorure de sodium.

Les analyses de soie sans charge me démontrèrent que la soie renfermait toujours une certaine proportion de fer, qu'il était impossible d'éliminer complètement par un traitement chimique n'altérant pas la fibre. Je n'ai pu, par conséquent, faire figurer dans mes expériences des échantillons de soie exempts de toute trace de fer; néanmoins, si le fer devait exercer une action, en comparant des échantillons n'en renfermant que des quantités très minimes à des échantillons additionnés de quantités connues de sels de fer, on devait obtenir une altération plus rapide.

Je fis donc des touches de NaCl à 2,5 p. 100 sur des tissus sans charge et chargés renfermant des proportions variables de fer. Les échantillons mis en expérience renfermaient :

Soie sans charge.	Fe 0 0	0,014
— — avivée avec acétate ferreux	—	0,151
— — — — — ferrique	—	0,260
Soie chargée au silicophosphate d'étain 50 p. 100 réactifs purs.	—	0,008
— — au silicophosphate, réactifs commerciaux.	—	0,015
— — au silicophosphate, réactifs très ferrugineux . . .	—	0,146
— — au silicophosphate d'étain et de fer	—	5,150

La rapidité avec laquelle les taches se produisirent d'une part sur les échantillons sans charge et d'autre part sur les tissus chargés fut sensiblement la même dans le cas des échantillons ne renfermant que des traces de fer ou en renfermant beaucoup.

Il est donc peu probable que le fer joue un rôle dans l'action des chlorures sur la soie; cependant, comme il m'a été impossible d'opérer avec des échantillons absolument exempts de toute trace de fer, je ne puis affirmer que cette action soit nulle.

Sur certains tissus tissés dans des endroits humides, j'ai pu constater des taches produites par des peignes rouillés ayant occasionné le virage de la nuance de l'étoffe et l'altération de la soie, mais, dans ce cas, il était facile de constater de très fortes proportions de fer sur la fibre et cet accident assez rare n'a rien à voir avec l'altération qui est l'objet de cette étude.

Dans un travail paru en 1905, M. Meister (6), après avoir confirmé mes expériences sur l'action du chlorure de sodium sur la soie, émet l'opinion que le phénomène d'oxydation serait dû à la présence de traces de cuivre dans les parties tachées, lequel agirait comme agent catalytique, ainsi que cela a lieu dans la production du chlore par le procédé de Deacon. Il attribuait la présence du cuivre à ce que les taches auraient été produites par des mains en sueur ayant manipulé de la monnaie en bronze ou à ce que les soies auraient été teintes dans des appareils en cuivre.

J'ai entrepris des expériences pour rechercher si le cuivre était nécessaire à la formation des taches.

S'il est impossible de dépouiller la soie de toute trace de fer, il n'en est pas de même du cuivre qui existe souvent dans la soie écrue, ainsi que l'a démontré Francezon, mais qui disparaît totalement au décreusage suivi d'un traitement au cyanure de potassium. La teinture doit être effectuée avec des réactifs exempts de cuivre et dans des vases en porcelaine.

En opérant avec ces précautions, j'ai pu produire des tissus ne donnant plus aucune réaction du cuivre lorsqu'on examinait leurs cendres par le procédé si sensible de Cazeneuve (procédé à la diphénylcarbazone).

En faisant des touches sur des tissus sans charge et chargés exempts de toute trace décelable de cuivre, j'ai pu produire des taches comme avec les tissus teints dans des bacs en cuivre et même avivés avec une petite quantité de sels de cuivre; cependant, dans ce dernier cas, les taches se produisirent un peu plus vite et l'altération des tissus fut plus prononcée.

De toutes ces expériences, on peut conclure que l'action des chlorures sur la soie est due à une hydrolyse, et que l'acide chlorhydrique mis en liberté sous l'influence de l'oxygène de l'air et de l'humidité se transforme en chlore, qui détruit la fibre par oxydation. Cette mise en liberté de chlore est probablement facilitée par la division de la fibre, qui agit comme un corps poreux. Les agents catalytiques fer et cuivre exercent peut-être aussi une action, mais cela n'est pas démontré d'une façon certaine.

J'ai cherché si d'autres fibres que la soie pouvaient donner lieu aux mêmes altérations.

Avec le coton, je n'ai obtenu aucune altération; la laine, au contraire, se comporte comme la soie; cependant, comme cette fibre n'est pas sensiblement altérée par le chlore en petite quantité, la fibre n'est pas fusée.

On peut cependant mettre en évidence cette action en faisant des touches sur un tissu de laine avec des solutions de chlorure de sodium à 2,5 p. 100. Au bout de six mois de conservation du tissu en été, celui-ci est rincé à fond et teint avec un colorant acide; les parties traitées par l'eau salée prennent une nuance plus foncée, comme si la laine avait été chlorée dans ces endroits. En répétant l'expérience avec des touches récentes, l'échantillon prend la teinture d'une façon uniforme. Cette action des chlorures sur la laine explique les difficultés que l'on éprouve à teindre en nuances unies des tissus de laine ayant été portés et soumis à l'action de la sueur et pourquoi on arrive à les unir quelquefois plus facilement en chlorant légèrement le tissu.

En coulant sur une plaque de verre une solution d'albumine teinte en violet clair avec du violet de méthyle, j'ai pu produire sur cette couche séchée des taches analogues à celles observées sur la soie en faisant des touches de sel à 2 1 2 p. 100.

Cette propriété est donc commune aux matières albuminoïdes, et il est possible que l'acide chlorhydrique qui existe dans le suc gastrique soit dû à un phénomène d'hydrolyse semblable. D'autre part, il ne serait pas impossible que certains processus d'oxydations organiques qui sont intimement liés aux phénomènes vitaux, aient une cause analogue à celle que j'ai observée avec la soie.

Travail effectué au Laboratoire d'essais et de recherches de MM. Vulliod Ancel et Cie, teinturiers à Lyon.

P. Sisley.

BIBLIOGRAPHIE. — (1) P. Sisley. Étude sur les taches spontanées qui se forment sur les tissus de soierie et fusent les étoffes. *R. G. M. C.* (1902), t. VI, pp. 239-304. — *Zeitschrift für Textil Chemie* (1902), t. I, nos 20-21 (1903), t. II, n° 5, p. 179. — *Textil und Färberei Zeitung* (1903), t. I, p. 91. — *Bull. Soc chim.*, Paris 1903, t. XXIX, pp. 71 et 181. — *Bull. des soies et soieries*. Lyon, novembre 1902. — (2) Gnehm, Roth et Thomann, Ueber beschwerte Seide. *Färber Zeitung*. 13e année (1902), n° 10, pp. 155-156; n° 11, pp. 170-172; n° 12, pp. 184-187. — (3) R. Gnehm. *Zeitschr. f. Färben und Textil Chemie* (1903), t. II, n° 23. — Göhring, Ueber die Fleckenbildung auf Seiden stoffen : *Textil und Färberei Zeitung* (1903), t. I, p. 68. — Severini, Atti del VI *Congresso internationale di chimica applicata* (1906), t. III, p. 384. — Ch. Marnas, 14 mars 1903. *Zeitschrift für Färben und Textil Chemie*, t. II, n° 9, p. 181. — P. Mercier, *Zeitschrift für Färben und Textil Chemie*, t. II, n° 9, p. 181. — Corron et Bunand. — Pierron, Mercier et Fessy, *Zeitschrift für Färben und Textil Chemie*, t. II, n° 10, p. 182. — O. Meister, Die spontanen röttichen Flecken auf chargierter Seide. *Chemiker Zeitung*. XXIXe année, n° 39, p. 528. — Gianoli, *Chemiker Zeitung*, XXIXe année, n° 81. — Maurice Prud'homme, Bellier, docteur H. Zschokke, communications particulières. — (4) Gnehm, *Zeitschrift für Färben und Textil Chemie*, t. II (1903), n° 5. — (5) Levrat, Laboratoire d'études de la soie. Lyon (1906-1907). — (6) O. Meister. *Chemiker Zeitung*, XXIXe année, n° 39, p. 528. — (7) Georgewics et Müller, Ueber eine Fleckenbildung in Seidenstoffen : *Textil und Färberei Zeitung* (1903), n° 6, p. 67.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA TEINTURE

(Deuxième article.)

SUR LA NATURE DES SOLUTIONS DE MATIÈRES COLORANTES

Par MM L. PELET-JOLIVET et ALFRED WILD.

I

Dans un précédent article, nous avons établi que, dans la teinture, la fixation des colorants basiques ou acides est activée ou paralysée par l'addition d'électrolytes, acides, bases ou sels. Comme nous l'avons démontré, cette action des électrolytes doit être mise en parallèle avec la coagulation des fausses solutions et les phénomènes d'électrisation de contact, l'ensemble de nos recherches prouvant que des règles analogues s'appliquent à la teinture. Le lecteur se sera toutefois rendu compte des difficultés que nous éprouvions à interpréter d'une façon satisfaisante les résultats obtenus, et la discussion si intéressante présentée par M. le professeur J. Larguier des Bancels sur le mécanisme du mordançage et les réactions colloïdales (1) a montré combien la complexité des cas de teintures permettait d'envisager ce phénomène sous des aspects différents. Au cours de nos recherches, nous avons assimilé les textiles et les adsorbants à des gels colloïdaux et nous avons remarqué aussi l'analogie que présentaient les solutions colorantes avec les solutions colloïdales, par conséquent nous étions amenés à considérer que les électrolytes ajoutés au bain de teinture agissaient à la fois sur les textiles, dont, suivant le cas, ils augmentent ou diminuent la charge, et sur les colorants dont ils facilitent ou retardent la coagulation. Cette hypothèse pouvait se justifier, toutefois les preuves précises et irréfutables manquaient encore, et nous devons remarquer que si un très grand nombre d'auteurs ont considéré les colorants comme des colloïdes, il existe aussi plusieurs travaux qui établissent la nature électrolyte des matières colorantes. Il paraît donc exister une contradiction, car il semble, au premier abord, impossible que les mêmes composés soient à la fois électrolytes et colloïdes. Dans la présente étude, nous avons étudié les solutions des matières colorantes par deux méthodes : 1° les conductibilités, et 2° l'ultramicroscope, dans l'espérance de décider si les colorants en solution doivent être considérés comme des sels ou comme des fausses solutions.

Etude de la conductibilité. — Nos recherches ont porté sur les colorants suivants :

1° Colorants basiques : fuchsine et bleu de méthylène;

2° Colorants acides : jaune naphtol S et ponceau cristallisé à l'état d'acides, de sels de sodium et de magnésium;

3° Colorants directs : rouge congo et benzopurpurine.

(1) *R. G. M. G.*, 1908, p. 193.

Tous les produits que nous avons employés ont été purifiés par des cristallisations successives. On sait l'extrême difficulté qu'il y a à débarrasser les matières colorantes des impuretés de fabrication qu'elles contiennent en quantité plus ou moins grande ; on sait également la grande sensibilité de la méthode des conductibilités, et nous n'avons pas la prétention de croire que nos déterminations sont toutes d'une exactitude rigoureuse. Nous pourrons cependant déduire des résultats obtenus des renseignements intéressants.

Toutes les déterminations ont été exécutées dans les mêmes conditions, c'est-à-dire à la température constante de 25°. La cuve est de 50 centimètres cubes et les unités sont exprimées en ohms réciproques.

Conductibilité du bleu de méthylène (chlorhydrate de diméthylthionine) :

Volume équivalent.	Conductibilité équivalente.
—	—
200	102,2
400	107,0
800	110,0
1.600	112,5
3.200	113,1

Conductibilité de la fuchsine (chlorhydrate de rosaniline) :

Volume équivalent.	Conductibilité équivalente.
—	—
273	98,3
546	98,8
1.092	98,6
2.184	99,9

Les valeurs que nous avons trouvées indiquent que la conductibilité est du même ordre que celle des sels.

Ces résultats doivent être comparés à ceux obtenus précédemment par Miolati (1), Hantzsch (2) et Vignon (3), qui ont étudié les solutions de quelques colorants par la méthode des conductibilités. Les valeurs que nous avons trouvées pour la fuchsine sont très rapprochées de celles obtenues par Miolati. L'étude de Hantzsch sur la base du violet cristallisé a montré que ce produit est une base forte.

De l'ensemble de ces recherches, nous pouvons admettre que les colorants basiques, et spécialement la fuchsine et le bleu de méthylène, sont complètement dissociés à une dilution suffisante.

Si des conductibilités équivalentes trouvées nous retranchons la conductibilité de l'ion Cl, qui est de 75,8, nous obtenons :

(1) *Berichte*, 28, 1096.
(2) *Berl. Berichte*, 33.278.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1907, I, 274.

Bleu de méthylène . . 113,1 — 75,8 = 37,3
Fuschine . . . . . 99,9 — 75,8 = 24,1

On peut se demander ce que représentent les conductibilités limites 37,3 pour le bleu de méthylène et 24,1 pour la fuchsine; il est probable qu'elles indiquent les conductibilités limites des ions organiques du bleu et de la fuchsine. Nous pourrions donc considérer les colorants basiques en solution comme dissociés en deux ions : l'un, l'ion inorganique, et l'autre, l'ion organique. A de fréquentes reprises, plusieurs auteurs se sont demandé si les colorants basiques n'étaient pas hydrolysés en solution. Cette opinion pouvait être justifiée et servir à l'interprétation des phénomènes de teinture. il convenait de l'examiner avec soin. Dans ce but, nous avons eu recours à la nouvelle méthode de Bredig pour la recherche des ions hydrogène (1) en solution. Soit un colorant basique représenté par BCl. s'il subit une hydrolyse partielle ou totale, il se forme au sein de la solution de l'acide chlorhydrique d'après l'équation

$$B - Cl + H - OH = B - OH + H - Cl,$$

et par conséquent il y aura des ions hydrogène libres en solution.

L'acide chlorhydrique libre ne pouvant être décelé, nous avons utilisé l'éther éthyldiazoacétique. Bredig a montré qu'au contact de l'eau, l'éther se décomposait de la façon suivante :

$$N_2\,CH\,COOC^2H^5 + H^2O = OH\,CH_2\,COOC^2H^5 + N^2.$$

Cette réaction est catalysée par les ions H, elle est très sensible et très exacte, et le dégagement d'azote mesure en quelque sorte les ions hydrogène, la constante de la vitesse de réaction étant directement proportionnelle à la concentration des ions H.

Dans les essais que nous avons faits, nous avons trouvé que l'acide chlorhydrique au volume 10.000 dégageait 5 centimètres cubes d'azote après une demi-heure, tandis qu'avec la fuchsine et d'autres colorants basiques à des concentrations beaucoup plus fortes (volume 200), on ne constatait aucun dégagement. Nous pouvons donc conclure que la fuchsine et les autres colorants basiques ne contiennent pas d'ions H et, par conséquent, ne subissent pas d'hydrolyse.

Parmi les colorants acides, nous avons déterminé les conductibilités du ponceau cristallisé et du jaune naphtol S et de leurs dérivés. Nous avons purifié les produits du commerce (sels de sodium) par de multiples cristallisations, puis nous en avons préparé les sels de magnésium correspondants et les acides.

La préparation des acides du jaune naphtol et du ponceau cristallisé, ainsi que l'ont déjà remarqué Sisley et Knecht, est assez difficile pour obtenir le produit parfaitement pur. On doit en tout cas s'assurer que ces acides ne contiennent pas de cendres. Nous ne décrirons pas ici les méthodes de préparation.

Conductibilité du ponceau cristallisé :

	Volume équivalent.	Conductibilité équivalente.
	—	—
A. Acide.	100	344,7
	200	353,3
	400	360,0
	800	365,5
	1.600	368,1
	3.200	369,9
B. Sel de sodium.	100	82,4
	200	85,0
	400	87,0
	800	88,1
	1.600	89,2
C. Sel de magnésium.	500	75,0
	1.000	78,6
	2.000	81,3

Conductibilité du jaune naphtol S :

	Volume équivalent	Conductibilité équivalente
	—	—
A. Acide.	100	245,1
	200	274,1
	400	306
	800	332,9
	1.600	351,0
	3.200	364,6
B. Sel de sodium.	100	96,4
	200	101,1
	400	106,8
	800	107,4
	1.600	110,1
	3.200	113,1
C. Sel de magnésium.	100	95,7
	200	105,0
	400	111,1
	800	117,6
	1.600	122,7
	3.200	125,4

De ces résultats, qui sont analogues à ceux obtenus par Vignon, nous pouvons considérer les colorants acides comme des électrolytes, et nous pouvons admettre qu'ils sont complètement dissociés en leurs ions en solution diluée. Nous pouvons nous demander quelle est la nature de ces ions, il paraît probable que, comme les colorants basiques, les colorants acides sont dissociés en deux ions : l'un serait formé de l'ion inorganique H, Na, Mg ou etc., l'autre de l'ion organique qui serait beaucoup plus gros que l'ion inorganique, étant donné le poids moléculaire considérable des matières colorantes (300 à 700).

Comme type de colorant direct pour coton, nous avons choisi le rouge congo et la benzopurpurine; nous avons également déterminé leurs conductibilités. Nous avons obtenu, dans différentes séries, des résultats quelque peu divergents, ce qui est l'indice que nous n'avions pas des produits absolument purs. Les résultats qui nous ont paru les meilleurs indiquaient une conductibilité équivalente de 110 aux volumes 800 à 3.200 pour le rouge congo et de 102 pour la benzopurpurine.

Ces résultats démontrent que le rouge congo et la benzopurpurine, sels de sodium, doivent être

1) *Chemische Kinetik des Diazoessigesters.* Heidelberg, 1907.

également considérés comme des électrolytes. On peut s'expliquer que la conductibilité de ces produits donne des résultats divergents de la manière suivante : leur solution aqueuse contient un grand nombre de micelles, et l'on peut admettre que ces micelles colloïdaux jouissent de la propriété d'absorber partiellement les électrolytes qui accompagnent le produit du commerce et le rendent impur, et ce ne serait que par une dialyse prolongée que l'on pourrait probablement les éliminer.

L'acide du rouge congo présente quelques propriétés singulières que nous devons signaler. Lorsqu'on ajoute au rouge congo du commerce un acide, on obtient un précipité bleu compact qui est considéré comme l'acide du rouge congo. Ce produit insoluble en présence d'électrolytes (NaCl, HCl) est filtré, puis lavé ; lorsque l'eau distillée a éliminé les électrolytes, l'acide du rouge congo se dissout à son tour en formant une solution colloïdale. Nous avons déterminé la conductibilité de cette solution, elle est extraordinairement faible, nous devons en conclure qu'elle ne contient pas d'ions H et par conséquent que ce produit existe entièrement en fausse solution et n'est pas dissocié. Cette hypothèse est confirmée par la recherche directe des ions H par la méthode de Bredig, qui donne des résultats négatifs.

Il y aurait donc, d'après nos recherches, une différence essentielle entre le rouge congo ordinaire, c'est-à-dire le sel de sodium, et son acide.

Le rouge congo est un électrolyte dissocié en ses ions et qui doit, à cause de ce fait, être rapproché des colorants acides; l'acide du rouge congo formerait, au contraire, une solution colloïdale typique, n'ayant aucun caractère électrolyte et ne présentant aucune dissociation. Ces faits sont très importants au point de vue tinctorial ; en effet, si l'on plonge de la laine ou du coton dans une solution de ces deux dérivés rouge congo et son acide et qu'on les laisse en contact plusieurs jours à la température ordinaire, la laine et le coton sont teints en rouge dans le rouge congo, sel de sodium, cette teinture est solide et résiste au lavage. Si au contraire on extrait les textiles du bain de rouge congo acide, ils sont colorés en bleu, mais, après quelques lavages, cette couleur disparaît complètement. Il y a là une différence essentielle dont l'importance ne doit pas nous échapper, et sur laquelle nous reviendrons ultérieurement. Si l'on opère à chaud, les résultats sont différents : le rouge congo acide (solution bleue) et le rouge congo sel de sodium teignent tous deux les textiles en rouge. Il y a là un fait dont l'interprétation est plus délicate et que nous désirons réserver jusqu'au moment où nos recherches dans cette direction seront terminées. Ce qu'il importe de constater, ce sont les résultats obtenus à la température ordinaire, le rouge congo sel de sodium et électrolyte teint les fibres, l'acide du rouge congo colloïdal ne les teint pas.

Dans notre précédent article, nous avions justement remarqué que la solution colloïdale d'acide humique ne teint pas la laine, et si l'on se reporte aux essais de W. Biltz, qui a, le premier, montré l'analogie des colloïdes et des colorants, on trouve qu'il existe une différence essentielle entre ces produits, tous deux sont adsorbés, mais les colorants donnent une teinture résistant au lavage et au frottement, les colloïdes ne paraissent pas donner de teintures résistant au frottement et au lavage.

De l'ensemble de nos recherches, il ressort que les matières colorantes sont des électrolytes et que la nature électrolyte de ces produits doit jouer un rôle important dans la teinture.

II

Il nous reste maintenant à examiner la nature colloïdale des matières colorantes. Ces propriétés sont affirmées par un grand nombre d'auteurs, et les travaux récents les signalent fréquemment. Pour reconnaître l'état colloïdal, on peut utiliser plusieurs moyens, ce sont : la précipitation par les électrolytes, la précipitation par d'autres colloïdes, la dialyse, l'examen ultramicroscopique, etc. Krafft a reconnu l'état colloïdal des solutions de savon ou de rouge congo par la détermination du poids moléculaire par cryoscopie et ébullioscopie, on obtient des valeurs très considérables indiquant un état moléculaire fortement associé. Plusieurs auteurs ont utilisé la méthode des précipitations, et la dialyse a été employée par Teague et Buxton et Freundlich et Naumann (1). A la dialyse, les matières colorantes se comportent d'une façon singulière, les unes ne traversent pas la paroi dialysante, les colorants de ce type tels le rouge congo sont considérés comme des solutions très colloïdales, d'autres diffusent lentement au travers de la paroi et formeraient ainsi le groupe des colorants peu colloïdaux; enfin d'autres solutions traversent très facilement la paroi de parchemin et seraient à ranger parmi les colorants non colloïdaux.

L'étude très remarquée de Teague et Buxton (2) a été confirmée par quelques recherches récentes, entre autres par Freundlich et Neumann et Höber et Chassin (3). Nous avons préféré l'emploi de l'examen direct de la solution à l'ultramicroscope; toutefois, nous devons remarquer que les observations peuvent différer d'un auteur à un autre suivant le produit employé, son degré de pureté et la concentration de la solution. Nos résultats diffèrent quelque peu de ceux des autres auteurs qui ont utilisé l'ultramicroscope. C'est ainsi que Raehlmann a trouvé que les solutions de jaune naphtol S contenaient des micelles, tandis que nous n'en avons pas observé; le bleu alcalin, d'après Teague et Buxton et Höber, paraît de nature très colloïdale; ses solutions contiennent une foule de micelles et il ne dialyse pas ou très lentement. Nous avons en effet remarqué que la solution de bleu alcalin filtre avec une lenteur excessive, mais nous n'avons pas observé la présence de micelles. Cela

(1) *Kolloid-Zeitschrift*, III, 1908.
(2) *Zeitschr. Phys. chem.*, 40, 497, 1907.
(3) *Kolloid-Zeitschrift*, III, 1908.

peut être dû au fait que le bleu alcalin que nous avons employé provenait d'un produit récemment préparé. Il est enfin un point sur lequel nous devons attirer l'attention, c'est qu'il est beaucoup plus facile d'observer les micelles dans les solutions colorantes de couleur rouge, jaune ou brune, au contraire les micelles des solutions vertes ou bleues sont excessivement difficiles à observer quand ils sont présents.

Dans nos observations, nous avons employé les colorants du commerce et choisi, parmi les produits les plus courants, ceux qui nous paraissaient les plus purs. Toutes les solutions ont été préparées avec soin à la concentration moyenne de 5 p. 1.000, puis filtrées.

Nous résumons les observations des solutions colorantes de la façon suivante :

Sous le nom de solutions non colloïdales, nous désignons celles qui ne contenaient aucun micelle, les solutions colloïdales sont celles qui contiennent environ 50 micelles ou davantage. Enfin, sous le nom de solutions peu colloïdales, nous avons rangé les produits intermédiaires, ceux dans lesquels on percevait ou bien quelques rares micelles ou tout au moins un nombre < 50 (1).

Solutions non colloïdales. — Bleu de méthylène, vert malachite, éosine, fluorescéine, bleu alcalin.

Solutions peu colloïdales. — Safranine, bleu de nuit, chrysoïdine, rhodamine 6 G, anisoline 3 B, violet cristallisé, ponceau cristallisé, vert lumière, bleu Helvétie, orangé II.

Solutions colloïdales. — Fuchsine, roccelline, rouge chromazone, jaune carbazol, jaune oriol, rouge congo, benzopurpurine.

Cette classification doit être considérée comme provisoire, mais les conclusions en sont cependant extrêmement importantes. C'est que de nombreux colorants — la fuchsine est typique à cet égard — peuvent exister en solution à la fois à l'état dissocié et simultanément à l'état colloïdal. Si donc le même produit peut affecter ces deux états extrêmes de la matière en solution, il est logique d'admettre qu'il peut exister également divers états intermédiaires, état moléculaire ou associé ou même amicronique.

Nous avons tenu à examiner à l'ultramicroscope les matières colorantes indiquées ci-dessus, mais additionnées de divers sels. Nous placions sur le porte-objet une goutte de colorant, puis une goutte de solution saline au 1/10 normal.

Les observations sont très intéressantes, nous les indiquerons telles que nous les avons faites, mais seulement pour quelques colorants typiques, car ce serait allonger beaucoup les limites de cet article que d'indiquer, dans tous leurs détails, d'aussi nombreuses observations (2).

Fuchsine + NaCl : il se forme un amas de fines aiguilles cristallines; elles sont disposées parallèlement les unes aux autres et, une fois formées, ne se déplacent plus.

Dans un autre essai, plus dilué et dans lequel le réactif ne pénètre que progressivement la solution colorante, on ne constate pas que le nombre des micelles augmente, mais chaque micelle s'accroît aux dépens de la solution et quand cette micelle est assez grosse, son mouvement se ralentit, puis elle se dépose en formant des cristaux hexagonaux allongés.

Fuchsine + Na^2SO^4, dans la couche de contact des deux solutions, il se forme des micelles cristallines en grand nombre. Sous le nom de micelles cristallines, nous désignons de fines aiguilles cristallines plus allongées que les micelles. Dans la partie où le sulfate prédomine, la fuchsine s'agglomère en masses irrégulières et immobiles. De l'autre côté, où Na^2SO^4 diffuse plus lentement, on observe, après quelque temps, un dépôt de cristaux hexagonaux étoilés.

Fuchsine et Na^2HPO^4 : on observe une foule de micelles.

Fuchsine et K^4feCy^6 : on distingue une foule de micelles.

Fuchsine et $BaCl^2$: les micelles augmentent de grandeur et forment des cristaux irréguliers.

Bleu de méthylène et NaCl ou Na^2SO^4 : on ne distingue pas de micelles ; il y a toutefois formation de quelques cristaux de bleu de méthylène.

Bleu de méthylène et K^4feCy^6 : on distingue des micelles peu nombreux qui se déposent en amas granuleux aux points où la solution est concentrée et en cristaux rayonnants là où le ferrocyanure a diffusé lentement.

Bleu de méthylène et $BaCl^2$: formation de fins cristaux irréguliers.

Ponceau cristallisé additionné de NaCl ou Na^2SO^4 ou Na^2HPO^4 : ne produisent rien de particulier.

$BaCl^2$ forme de magnifiques cristaux étoilés à multiples rayons.

Le chlorure de platine provoque la formation de micelles en grand nombre, dont quelques-unes se déposent en amas.

Rouge congo additionné de NaCl : on n'observe rien de particulier, tandis qu'en présence de Na^2HPO^4, les micelles paraissent plus petites.

Le chlorure de baryum provoque une précipitation abondante, au milieu de laquelle on distingue la formation de cristaux.

L'acide chlorhydrique donne naissance à un liquide bleu où l'on observe des micelles très petites et très nombreuses.

La benzopurpurine donne des résultats semblables.

Nos recherches ultramicroscopiques ont porté sur un beaucoup plus grand nombre de colorants, nous n'avons indiqué ici que ceux obtenus au moyen des colorants typiques. De l'ensemble de nos recherches, nous pouvons déduire les faits suivants :

1° En général, les règles de coagulation des colloïdes par les électrolytes sont satisfaites, c'est-à-

1) Toutes ces observations ont été exécutées dans les mêmes conditions à un grossissement de 500.

2) Beaucoup de ces observations sont à comparer aux recherches antérieures de Mayer, Scheffer et Terroine. *Comptes rendus*, novembre 1907.

dire que dans le cas d'un colorant acide, ce sont les cations qui provoquent la précipitation, et cette précipitation est plus intense en présence de cations plurivalents. Pour les colorants basiques, c'est l'inverse, les anions plurivalents ont une action prépondérante ;

2° Nous devons remarquer que fréquemment, à côté de la coagulation par les électrolytes, il peut se produire des réactions chimiques, ce qui trouble les observations ; c'est, entre autres, le cas lorsqu'on fait agir du carbonate de sodium sur un colorant basique, il se forme un carbonate insoluble et même d'autres réactions ;

3° Enfin, quelquefois on observe une action qui n'est pas conforme aux règles de coagulation des colloïdes ; c'est le cas, par exemple, en additionnant du chlorure de baryum aux colorants basiques. Les colorants basiques que nous avons utilisés sont tous des chlorures, et nous croyons que dans ce cas on doit rapporter les précipitations observées à la présence de deux électrolytes à ions communs dans la solution. Nous devons remarquer que l'an dernier, dans l'étude publiée en collaboration avec M. le docteur L. Grand, nous avons constaté déjà cette précipitation du bleu de méthylène par le chlorure de baryum, mais chose curieuse, nous remarquions aussi qu'en présence de chlorure de baryum, le bleu de méthylène teignait moins la laine que lorsqu'il est employé seul.

Tels sont les faits que nous avons observés concernant l'état des matières colorantes en solution ; il nous reste maintenant à les résumer :

1° Les matières colorantes en solution sont des électrolytes, les conductibilités de ces produits sont de l'ordre de grandeur de celles des autres électrolytes ;

2° Les matières colorantes en solution ne subissent pas l'hydrolyse ;

3° A des dilutions suffisantes, les solutions de colorants sont entièrement dissociées ; par cette dissociation, il se forme deux ions ; ces ions sont *disparates*, c'est-à-dire d'inégales dimensions : l'un, l'ion inorganique K, Cl, H, est toujours très petit ; l'autre, l'ion organique, comparativement à l'ion inorganique, est toujours très gros. En effet, le poids moléculaire des matières colorantes est compris entre 300 et 700 ;

4° On sait que la conductibilité augmente avec la température, la vitesse de migration des ions étant plus grande, ces propriétés peuvent expliquer les différences que nous avons constatées entre l'adsorption à chaud et l'adsorption à froid (1) ;

5° Les solutions colloïdales typiques (acide humique, acide du rouge congo, etc., voir également les résultats de W. Biltz) présentent, au point de vue tinctorial, des différences sensibles avec les solutions colorantes. Les solutions colloïdales ne produisent pas des teintures solides ;

6° Un grand nombre de solutions de matières colorantes existent simultanément comme électrolytes et à l'état colloïdal. La solution colorante n'est ni un électrolyte, ni un colloïde proprement dit, elle tient le milieu et forme transition entre les solutions et les fausses solutions ;

7° L'étude des solutions de matières colorantes prouve qu'il y a continuité entre les solutions vraies et les fausses solutions : il ne saurait exister, du moins pour les matières colorantes, de différences fondamentales entre les solutions proprement dites et les solutions colloïdales ;

8° L'addition d'électrolytes convenables aux solutions colorantes produit, à des dilutions choisies, les effets suivants :

a) En solution diluée, le colorant passera à l'état colloïdal sous l'action des ions de signe contraire ou le caractère colloïdal sera augmenté ;

b) En solution concentrée, on observera une précipitation.

9° Dans quelques cas, la précipitation d'un colorant peut être attribuée à une diminution de solubilité, due à la présence d'un électrolyte à ion commun ;

10° On observe, dans des conditions convenables, le passage de micelles colloïdales à l'état de micelles cristallines et de cristaux, cette observation doit être rapprochée des résultats et des vues de P.-P. von Weiman (1) sur l'état cristallisé de la matière.

En résumé, les solutions des matières colorantes sont des électrolytes dont les ions disparates les distinguent des solutions salines ordinaires, ce qui permet de les rapprocher des solutions colloïdales. Étant intermédiaires entre les cristalloïdes et les colloïdes, elles participent à des degrés divers des propriétés de ces deux groupes de substances, sans toutefois qu'on puisse les assimiler entièrement à l'un ou à l'autre. L'addition d'électrolytes à une solution colorante fait passer cette dernière à l'état colloïdal ou, en tout cas, augmente son caractère colloïdal.

Nous sommes maintenant renseignés sur la nature des solutions des matières colorantes, nous le sommes également sur les diverses conditions de la teinture. Bien que nous connaissions encore peu de chose sur l'adsorption et bien moins encore sur les propriétés adsorbantes des textiles ou autres absorbants, nous croyons qu'il est possible de donner maintenant une explication raisonnée de la teinture ; c'est ce que nous ferons dans un prochain article.

Lausanne, novembre 1908.

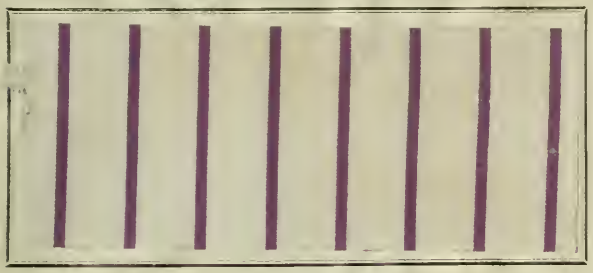
(1) Pelet et Grand, *R. G. M. C.*, 1907, p. 229.

(1) *Kolloid-Zeitschrift*, 1907 et 1908.

SUR QUELQUES ESSAIS D'IMPRESSION AVEC LES COULEURS CIBA

Par M. FEHLING.

La *Société pour l'industrie chimique*, à Bâle, offre aux indienneurs une nouvelle série de matières colorantes : *bleu ciba*, *violet*, *rouge ciba*, etc. (1), appelées à rendre de grands services dans l'impression des tissus. Comme dérivés bromés de l'indigo et du thioindigo, ils rivalisent facilement, dans les épreuves de solidité, avec ces derniers et s'impriment par un procédé qui ne présente aucune difficulté.



Violet ciba B.

Impression directe du bleu ciba 2 BD en pâte. — Cette matière colorante fournit, dans les tons clairs, un très beau bleu d'une grande vivacité, dont la tonalité égale aisément les bleus produits par le sel d'indigo. Tout chimiste, employé dans l'impression des tissus, connaît les ennuis du sel d'indigo dans l'application en grand : rappliquage du bleu pendant le passage en soude caustique, rétrécissement du tissu pendant ce passage, toucher rugueux de la marchandise et obtention d'un blanc grisâtre et imparfait.

Le *bleu ciba* se distingue des autres colorants de cuve, par le peu d'alcalinité de ses couleurs d'impression : il suffit d'une certaine quantité de carbonate de soude, 150 grammes par litre, pour transformer, pendant le vaporisage, le *bleu ciba* en sel sodique d'indigo bromé ; cette quantité de carbonate de soude ne gêne nullement dans l'impression, elle n'attaque ni les cylindres d'impression, ni les racles, ni les doubliers. Un autre fait, qui prouve sa supériorité sur l'indigo, consiste dans la stabilité extraordinaire du dérivé leuro, d'où il résulte une impression nette et régulière.

Couleur d'impression.

A { 800 c.c. épaississant DG.
{ 200 gr. *bleu ciba 2 BD pâte.*

B { Dans 200 c.c. épaississant DG,
{ dissoudre 150 gr. hydrosulfite NF conc.

Epaississant DG.

1 kgr. d'extrine jaune
1 lit. gomme Sénégal 45 p. 100
1 lit. 100 eau
300 c.c. glycérine
500 gr. carbonate de soude.

(1) Voir *R. C. M. C.*, 1908, t. XII, p. 110, et 201.

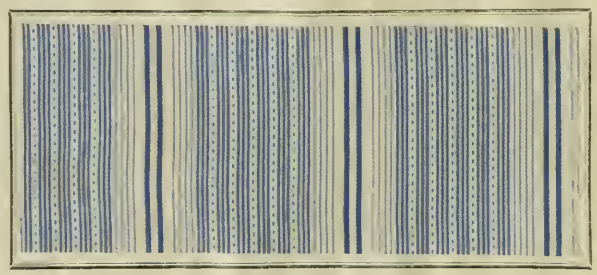
Mélanger A et B et tamiser par un tamis fin en laiton.

La quantité de glycérine est à régler selon l'humidité de la vapeur ; un excès d'hydrosulfite est nécessaire pour obtenir un bon rendement : sans excès d'hydrosulfite, on obtient facilement des effets ternes et irréguliers.

Le vaporisage s'effectue dans un mather-platt ordinaire, exempt d'air et de vapeurs acides : la température ne doit pas dépasser 105° C. : une pièce passée entre 106°-109° C. était plus terne et les bleus plus faibles. La durée du vaporisage doit être de 2-3 minutes ; il m'a paru intéressant d'étudier l'effet obtenu par le *bleu ciba* sur différentes préparations. La couleur imprimée sur tissu blanc fournit un bleu moyen : sur une étoffe préparée en sulforicinate de soude à 45 p. 100, à raison de 50 grammes par litre, elle fournit des bleus plus vifs et plus corsés.

Une addition de sulforicinate de soude dans la couleur d'impression ne donne pas le même résultat ; les bleus semblent inférieurs à ceux obtenus sur tissu blanc. Un coupon foulardé en colle, colle ordinaire d'os et de peaux, à raison de 10 grammes par litre, solution servant aussi de mordant pour le fixage de l'indigo en teinture, et imprimé avec la même couleur, donne un bleu supérieur au bleu moyen sur blanc seul.

Enfin, le meilleur résultat que j'ai pu obtenir, à été d'imprimer sur une étoffe préparée en glucose ; c'est dans ces essais que j'ai obtenu les bleus les plus vifs et les plus corsés. La préparation se fait de la façon suivante : le tissu est passé au large, en plein bain dans une solution de glucose à 50 grammes par litre, exprimé après passage et séché ; pour faciliter la pénétration parfaite on fera bien de chauffer le bain à 40° c. Le glucose, agissant dans un milieu alcalin, sert de réducteur, et, étant une matière très hygroscopique, il facilite la pénétration parfaite du leuco dans la fibre même.



Bleu ciba 2 BD.

Après le vaporisage, on étend les pièces de la façon ordinaire ; on les termine, en les passant dans un bain de bichromate de soude, puis dans de l'eau, et on finit par un court savonnage, à 80°-90° c. ; un passage dans du savon à 80°. pendant 3 minutes, suffit pour aviver les couleurs.

Le violet ciba B en pâte donne des violets très vifs et très nets ; on l'imprime d'une façon analogue au *bleu ciba* 2 *BD* en pâte.

Les différentes préparations donnent les résultats suivants :

Impression sur tissu blanc : violet moyen ;

Impression sur tissu blanc préparé au sulforicinate de soude : violet plus roux, le ton est plus corsé ;

Impression sur tissu blanc préparé en colle : violet plus foncé que le violet moyen.

Impression sur tissu blanc préparé en glucose : violet très foncé.

Le *rouge ciba G pâte* est moins intéressant pour le coloriste ; il est trop terne pour rivaliser avec les rouges d'alizarine et demande, pour arriver à un bon résultat, une forte concentration qui rend la couleur-mère trop chère. La couleur s'imprime de la même façon que le *bleu ciba* ; une addition de soude caustique dans la couleur-mère est inutile. Résultats :

Impression sur tissu blanc : rouge tirant sur le violet ;

Impression sur tissu blanc préparé en sulforicinate de soude : rouge tirant sur le jaune ;

Impression sur tissu blanc préparé en colle : rouge plus corsé ;

Impression sur tissu blanc préparé en glucose : rouge plus foncé.

Enlevages colorés sur mordant tannin-antimoine. — La méthode est basée sur le rongeage du fond tannin par une couleur alcaline et remontage avec des couleurs basiques. Les couleurs, telles qu'elles sont indiquées dans le travail précédent, imprimées sur un mordant de tannin-antimoine, donnent des effets colorés très solides et d'une parfaite vivacité.

Il est inutile d'augmenter le carbonate de soude et l'hydrosulfite, les quantités ordinaires sont suffisantes pour un bon fixage.

Le tissu est préparé de la façon ordinaire en tannin-antimoine.

On imprime les couleurs suivantes :

Bleu foncé.

A { 800 c.c. épaississant DG.
{ 200 gr. *bleu ciba 2 BD pâte.*
B { 200 c.c. épaississant DG.
{ 150 gr. hydrosulfite NF conc.

Violet.

A { 800 c.c. épaississant DG.
{ 200 gr. *violet ciba B pâte.*
B { 200 c.c. épaississant DG.
{ 150 gr. hydrosulfite NF conc.

Rouge.

A { 800 c.c. épaississant DG.
{ 300 gr. *rouge ciba G pâte.*
B { 200 c.c. épaississant DG.
{ 250 gr. hydrosulfite NF conc.

Mélanger A et B et tamiser.

Le vaporisage s'effectue dans le Mather-platt ordinaire, à 105° c. ; après le vaporisage, on étend les pièces pour faciliter une oxydation rapide du leuco, on le passe en eau froide, puis dans une solution de sulfate d'alumine ; les pièces sont prêtes pour la teinture qui se fait de la manière usuelle, en présence d'alun et de gélatine après teinture ; on lave et savonne énergiquement ; pour aviver les effets colorés, on chlore très légèrement.

J'ai cru améliorer les enlevages colorés sur fond de tannin, en ajoutant de la soude caustique à 40° B, dans les couleurs-mères ; mais les résultats obtenus ne sont guère supérieurs aux premiers, de sorte que la couleur contenant du carbonate de soude seul est préférable dans la pratique.

Je crois que cette application est suffisamment pratique et fournit des effets intéressants d'enluminage pour les articles solides.

FEHLING.

Déville-lès-Rouen, décembre 1908.

MERCERISAGE DES ÉCHEVEAUX DE LONGUEURS DIFFÉRENTES AVEC LES MÉTIERS AUTOMATIQUES

Quoique les filés de coton soient en général mis en écheveaux de même périmètre, pour certains articles spéciaux le dévidage est effectué différemment. C'est le cas, par exemple, des retors de filés Jumel 14/2, 16/2, et 40, 50, 60/5 pour la broderie mécanique. On sait en effet que dans les ateliers de broderie au métier suisse (dit « à bras »), on garnit chaque aiguille avec un fil de 1 mètre de long ; pour obtenir commodément de telles aiguillées, on emploie des écheveaux de 1 ou 2 mètres de périmètre qu'il suffit de couper en un ou deux points pour obtenir des fils de longueur voulue.

Dans les premiers ateliers de mercerisage où l'on employait presque exclusivement des métiers du type Thomas et Prévost-Mommer, il était très facile de similiser les écheveaux de longueur anormale. Mais actuellement, on tend à substituer aux anciennes machines des métiers automatiques, qui produisent en plus grande quantité un fil plus régulièrement travaillé. Et si chaque système de machine permet de graduer l'écartement des guindres pour régler l'étirage des fils, la course maximum des éléments mobiles ne peut varier que dans de très faibles limites. D'où nécessité de merceriser les écheveaux de fils à broder par

exemple, ou sur des anciens métiers, ou sur de nouvelles machines spécialement modifiées, que ne peuvent plus, dès lors, similiser des écheveaux de type normal.

Il était intéressant d'étudier un dispositif permettant, après réglage convenable, de merceriser sur un même métier deux types très différents d'écheveaux. Nous avons pu voir dans une usine de Saint-Quentin (Oskar Keller et Cie) une très ingénieuse solution du problème appliquée aux métiers à marche continue-circulaire à périodes du type Dolder (construction de l'*Andernacher Maschinen Fabrik*, de Ludwig von Suskind, etc.). D'autre part, nous avons imaginé dans le même but une très simple modification des guindres pouvant être appliquée plus particulièrement aux machines de la *Niederlahnsteiner* (Brevets P. Hahn) et au dernier modèle à grand rendement des établissements Haubold junior. Il est d'autant plus intéressant de décrire ces dispositifs que tous deux sont inédits et qu'aucun constructeur ne les fabriquant, chaque industriel peut sans frais faire la modication avec les moyens de l'atelier.

Réglage à vis type Keller. — On sait que dans les métiers genre Dolder, la tension est assurée par un cylindre excentré (fig. 1), la

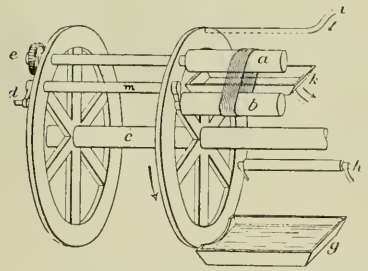


Fig. 1. — Schéma de la machine à merceriser système Dolder.

rotation de l'arbre *m* étant provoquée par une manivelle à ergot *d* coulissant dans une rainure fixe du bâti. En principe, le réglage Keller consiste à rendre variable l'inclinaison de la manivelle à ergot. Pour cela, la manivelle est modifiée de telle sorte qu'elle ne se termine plus par un ergot, mais par des paliers portant un écrou à tourillons *t* (fig. 2), dans lequel s'engage une vis *v*. Sur l'axe *m* ou sur un point de la manivelle proche de *m*, s'articule une seconde manivelle, fixée de façon à pouvoir tourner librement; elle porte à son extrémité un ergot (*d*) et en *c* un écrou articulé dans lequel s'engage l'extrémité de la vis *v*. On conçoit que cette vis étant à pas inversé, sa rotation par une clef à douille s'engageant en *v* détermine l'éloignement ou le rappel de l'ergot *d*.

On peut ainsi faire varier l'angle formé par la manivelle à ergot d'une part et d'autre la manivelle à guindre, de façon à ce que dans la

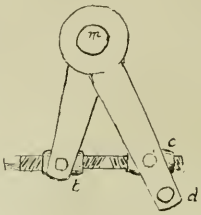


Fig. 2. — Dispositif de réglage pour faire varier l'angle de calage de *d* avec *b* (fig. 1).

position d'écart maximum les cylindres *a* et *b* (fig. 1) soient inscrits dans le périmètre d'un écheveau court ou long. On pourrait évidemment régler aussi pour écheveaux de dimensions intermédiaires. Par contre, s'il est permis de diminuer l'écart des cylindres, on ne peut guère l'augmenter, l'effet des guindres extensibles étant limité par une rotation de 180°, après laquelle il y a détension. On pourrait croire qu'à la position de course réduite, la manivelle en *b* agissant à angle droit, ce qui correspond à un effort de torsion plus considérable, le métier souffre de la transformation. Il n'en est rien ; nous avons vu le dispositif fonctionner pour écheveaux broderie petit périmètre (1 m.) sur un métier von Suskind de construction récente, et le tout fonctionnait parfaitement.

On jugera de la simplicité des dispositifs de réglage par ce fait qu'il suffit d'ajouter à chaque élément mercerisant une manivelle, une vis et deux écrous.

Réglage à guindres excentrées. — Dans le métier P. Hahn, ainsi que dans la machine automatique Haubold — laquelle n'est à vrai dire et en principe que la réunion de deux éléments doubles Hahn — la rotation de l'écheveau est assurée par des guindres dont l'axe est fixe, l'étirage étant provoqué par d'autres guindres dont l'axe est mobile dans une coulisse où se meuvent les paliers. La course est naturellement réduite au minimum et les cylindres se rapprochent juste suffisamment pour l'enlèvement et la remise des écheveaux, encore doit-on se servir pour cela de « mains » métalliques spéciales. On ne pouvait donc songer à réduire la course en agissant par exemple sur

les chevilles qui arrêtent le levier à contrepoids pour régler l'étirage des fils.

Tandis qu'au contraire il était très simple de faire varier l'écartement des cylindres, non en agissant sur les guindres fixes, qui reçoivent un mouvement de rotation par les engrenages fixés au bâti; mais sur les cylindres

Fig. 3. — Arbre à guindres excentrées.

extenseurs, qui montés fous sur leurs paliers ne sont compliqués d'aucune commande. Il suffit pour cela de substituer à l'axe rectiligne un axe coudé près des paliers de façon à ce que les guindres soient légèrement excentrées (fig. 3). En calculant convenablement les dimensions des manivelles, il est ainsi possible de merceriser sur la même machine des écheveaux longs ou courts (fig. 4) sans autre changement qu'une rotation de 180° de l'arbre à paliers coulissants.

En principe, on pourrait s'arrêter à des positions intermédiaires, mais mieux vaut pratiquement se contenter des deux positions extrêmes. La construction est ainsi plus simple; le dispositif est suffisant pour tous les cas, il est plus rustique et solide; il n'apporte aucun changement aux conditions d'immersion des fils dans le liquide mercerisant.

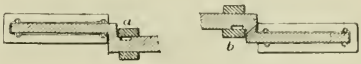


Fig. 4. — Coupe des guindres dans les positions de distance maximum et minimum.

On immobilise le système dans l'une ou l'autre position en bloquant les plats pratiqués sur l'arbre mobile par des clavettes en coin s'engageant dans les mortaises ad hoc ménagées dans les paliers. Pour plus de commodité, les verrous doivent être fixés sur des leviers reliés entre eux de façon à former un équipage rigide, munis de poignées pour la manœuvre et à l'autre extrémité mobile sur axes coulissant de façon à pouvoir agir dans les mortaises avant ou arrière, selon la position maximum ou minimum d'écartement.

A. Chaplet.

NOUVELLES COULEURS

Jaune lumière solide RG (*Farbenf. v. F. Bayer C°*).

(*Ech. n° 1.*)

C'est une nouvelle marque un peu plus rougeâtre que la marque G, la plus ancienne de cette série. La teinture s'effectue en bain très acide, le coton n'est pas teint.

Jaune toluylène G (*Farbenf. v. F. Bayer C°*).

(*Ech. n° 2.*)

Ce colorant du groupe benzidine, est recommandé, combiné à d'autres colorants directs, pour teindre en nuances mode olive sur filés et pièces, et surtout pour la peluche de lin et le velours coton, traités à l'alun et remontés avec un colorant basique. La solidité à la lumière est modérée.

Rouge hélindone 3 B pate 20 p. 100 (*Farbw. Meister, Lucius Brüning*).

(*Ech. n°s 3 et 4.*)

C'est un colorant teignant sur cuve et recommandé en combinaison avec l'indigo et ses dérivés halogénés. On obtient ainsi des violets, des lilas et des héliotropes très solides. Sa solidité au lavage, au chlore et à la lumière, rend son emploi intéressant pour la teinture grand teint sur coton et pour l'impression.

Pour teindre le coton et les autres fibres végétales avec le *rouge hélindone 3 B*, on prépare une cuve-mère renfermant :

10 kilog. de *rouge hélindone 3 B pâte*, empâtés avec
15 litres d'eau et
3 litres de soude caustique à 40° B., puis on ajoute
2 kilog. d'hydrosulfite conc. poudre
et on chauffe à 50° c, jusqu'à ce que la solution soit verdâtre.

Pour le bain de teinture, on emploie de l'eau non calcaire ou, à défaut de celle-ci, de l'eau corrigée avec 20-30 grammes de carbonate de soude calc. et 2-3 grammes d'hydrosulfite conc. par 100 litres. On laisse l'eau quelques heures en contact avec ces ingrédients et on la décante avant de s'en servir. Si l'eau est calcaire, il est en outre avantageux d'ajouter 2 kilogrammes d'huile pour ronger à la cuve-mère.

On chauffe à 40-60° c., et on ajoute la quantité voulue de cuve-mère. Selon l'intensité de la nuance à produire, la cuve de teinture doit contenir par litre 2,5 à 7,5 grammes de *rouge hélindone 3 B pâte* 20 p. 100. Pour cuves de cette dernière concentration, on teint à 60° c, pour cuves moins concentrées on peut abaisser la température jusqu'à 40° c. Selon l'intensité de la nuance à obtenir, on teint en 2 à 4 passes. La première doit durer 20 à 30 minutes, les suivantes peuvent être moins longues. Après chaque passe, on tord régulièrement et on laisse oxyder à l'air. Après la der-

nière passe, on rince et on savonne un quart d'heure au bouillon avec 2 grammes de savon de Marseille par litre. Le savonnage avive et fait légèrement jaunir le rouge.

Si la cuve est abandonnée un certain temps (p. ex. la nuit) et si elle se refroidit, le colorant peut se séparer. On chauffe alors légèrement et on ajoute peu à peu de l'hydrosulfite et de la soude caustique. On doit cependant éviter un excédent de cette dernière, car le colorant est moins soluble en milieu fortement alcalin.

Le *rouge hélindone 3 B pâte* est très solide au frottement, au fer chaud, au lavage, au chlore, à la lumière et aux acides. Il résiste parfaitement au lessivage sans pression tel qu'il est généralement pratiqué pour le blanchiment des tissus façonnés.

Le *rouge hélindone 3 B pâte* peut être employé aussi sur laine et sur soie comme l'*indigo*. On prépare la cuve-mère pour laine comme suit :

10 kilog. de *rouge hélindone 3 B pâte 20 p. 100*
3 litres de soude caustique à 40° B., et
20 litres d'hydrosulfite O
sont chauffés à 50-55° c. jusqu'à dissolution.

La cuve de teinture est garnie et conduite absolument comme pour l'*indigo*.

Le *rouge hélindone 3 B pâte* sur laine est très solide à la lumière, aux alcalis et au foulon, mais la nuance obtenue par oxydation à l'air n'est pas complètement développée, elle s'avive sensiblement par des traitements chauds et humides, tels que le décatissage, le bouillon en bain acide, etc. En teignant à l'échantillon, on doit tenir compte de ce changement.

Sur soie, le *rouge hélindone 3 B pâte* est développé complètement par un bain de savon bouillant donné après l'oxydation à l'air. Le *rouge hélindone* sur soie est solide au frottement, à la lumière et à l'eau et peut être employé seul pour rouge et en mélange avec l'*indigo M L B/2 B* pour lilas et héliotrope très solides.

Impression. — Le *rouge hélindone 3 B* ne peut pas être rongé avec les rongeants au chromate et au chlorate. Le rongeant à l'hydrosulfite employé pour l'indigo attaque bien le *rouge hélindone*, le blanc obtenu n'est cependant pas pur.

Un bon blanc s'obtient par réserves au chlorure de zinc. Dans ce cas, on foularde dans un bain renfermant du sulfanilate de sodium benzylé. Ce produit augmente la solubilité du leuco du *rouge hélindone 3 B pâte*.

Comme le *rouge hélindone 3 B pâte* résiste aux rongeants à l'hydrosulfite employés pour les colorants substantifs, on peut l'utiliser pour colorer ces rongeants.

En impression directe, il n'est pas avantageux d'employer des couleurs fortement alcalines, les couleurs moins alcalines rendent mieux. Aussi le procédé au glucose n'est pas avantageux. La couleur se prépare avec une forte quantité de glycérine et de sulfite neutre de soude. Il est bon d'employer une partie de l'hydrosulfite pour réduire le colorant dans la couleur.

Recettes : *Réserve ZK.*

300 gr. chlorure de zinc
400 gr. british-gum 1 : 1
100 c.c. eau
200 gr. kaolin 1 : 1
1 kilog.

Bain de foulardage H 3 B 50.

50 gr. *rouge hélindone 3 B pâte* 20 p. 100 sont soigneusement empâtés avec un peu d'eau chaude, puis on y ajoute :
20 gr. soude caustique à 40° B.
10 gr. sel de soude de l'acide sulfanilique benzylé
100 c.c. eau
20 gr. hydrosulfite conc. poudre
1 litre.

On imprime la réserve, puis on foularde à 60° c., on rince, on acide légèrement, rince et savonne à chaud.

Rouge H 3 B. 150.

150 gr. *rouge hélindone 3 B pâte* 20 p. 100
60 gr. glycérine
70 gr. hydrosulfite NF conc. 1 : 1
250 gr. sulfite de potasse à 45° B.
100 gr. british-gum 1 : 1
chauffer jusqu'à ce que la couleur devienne jaune verdâtre, refroidir et ajouter
100 gr. hydrosulfite NF conc. 1 : 1
50 gr. huile d'olives
210 gr. british-gum 1 : 1
1 kilog.

Sécher légèrement après l'impression, vaporiser 3 minutes au Mather-Platt à 100° c., sans air, rincer à fond et savonner au bouillon.

Rouge azidine 10 B.— Rouge solide azidine *F* (*Carl Jäger*).

(*Ech. n°* 5.)

Ce sont des colorants directs pour coton dont les teintures sont solides à la lumière. Un traitement au fluorure de chrome augmente la solidité de ces teintures au lavage, au foulon et aux acides.

Les soies artificielles et la mi-laine peuvent être teintes avec les *rouges azidines ;* on obtient des rouges et des bordeaux.

Sur laine, les nuances sont aussi très solides, surtout après un traitement au fluorure de chrome ou au bichromate.

La teinture du coton s'effectue sur bain de soude (1 à 2 p. 100) et sulfate de soude calciné (20 p. 100). La mi-laine se teint de préférence en bain neutre de sulfate de soude et la laine en bain analogue additionné de 5 p. 100 acétate d'ammoniaque.

Bleus diaminéral CVB et 3 RC (*Cassella*).

(*Ech. n°s* 6 *et* 7.)

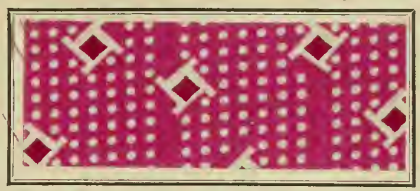
Ces deux colorants complètent les marques de *bleu diaminéral*, dont on connaît la bonne solubilité et l'affinité pour la fibre. Ils conviennent pour la teinture du coton particulièrement en appareils mécaniques.

En *teinture directe*, les deux produits donnent des teintes allant du bleu au bleu violacé et solides au lavage.

N° 1. — **Jaune lumière solide RG** (3 0/0) [*By.*].

N° 2. — **Jaune toluylène G** (3,5 0/0) [*By.*].

N° 3. — **Rouge hélindone 3 B** ; *a*) 0,5 0/0 ; *b*) 1,5 0/0 [*M.*].



N° 4. — **Rouge hélindone 3 B** impression directe [*M.*].

N° 5. — **Rouge solide azidine F** [*J.*].

N° 6. — **Bleu diaminéral 3 RC** (3 0/0) [*C.*].

N° 7. — **Bleu diaminéral CVB** (3 0/0) [*C.*].

N° 8. — **Vert solide bleuâtre GS** (3 0/0) [*By.*].

N° 9. — **Bleu marine Victoria L** (4 0/0) [*By.*].

N° 10. — **Bleu alphanol BR extra** (2,5 0/0) [*C.*].

N° 11. — **Bleu alphanol 5 RN** (5 0 0) [*C.*].

N° 12. — **Bleu alphanol GN** (5 0/0) [*C.*].

Un *traitement au sulfate de cuivre seul ou au bichromate de potasse et sulfate de cuivre* augmente la solidité au lavage et à la lumière.

Le développement en β-naphtol donne des teintes bleues, solides au lavage et aux acides, qui permet d'employer ces teintes pour des chaînes solides aux acides.

La copulation avec le nitrazol C fournit des teintes sensiblement plus foncées et un peu plus ternes et augmente la solidité au lavage.

Les deux colorants peuvent également être employés pour la teinture des *articles mi-laine et mi-soie*, le coton étant plus fortement teint que la laine et la soie.

Teinture. — *Coton.* — On teint au bouillon comme pour les couleurs diamine, avec addition de 1 à 2 p. 100 de carbonate de soude et, suivant l'intensité de la nuance, 10 à 20 p. 100 de sulfate de soude calciné ou de sel marin.

Mi-laine. — On teint à une température voisine du bouillon, avec addition de sulfate de soude calciné (20 gr. par litre).

Mi-soie. — On teint à une température voisine du bouillon, avec addition de 5 à 10 grammes de sulfate de soude et 2 à 3 grammes de savon par litre de bain.

VERT SOLIDE BLEUATRE GS (*Farbenf. vorm F. Bayer*).

(*Ech. n° 8.*)

Le *vert solide bleuâtre* unit bien; sa nuance est pure; les alcalis le rendent plus bleu.

La teinture et les usages sont les mêmes que ceux du *vert solide bleuâtre* et que ceux des colorants pour laine se teignant sur bain acide.

BLEU MARINE VICTORIA L (*Farbenf. vorm. F. Bayer*).

(*Ech. n° 9.*)

Ce bleu se distingue des marques précédentes par sa solidité plus grande à la lumière. L'unisson est bon, ainsi que la solidité au frottement.

Les effets de coton sont réservés.

Le *bleu marine Victoria L* convient aussi pour l'impression directe sur laine.

BLEUS ALPHANOL GN, BR EXTRA, 5 RN (*Cassella*).

(*Ech. n°s 10, 11 et 12.*)

Ces colorants donnent, sur laine, des nuances allant du bleu marine au bleu foncé, solides au lavage, au foulon, aux alcalis, au frottement et à la lumière, et ils ne changent pas de nuance à la lumière artificielle. Ils sont intéressants pour la teinture des filés solides au lavage et au foulon, de la laine en bourre, de la laine renaissance, des rubans de laine peignée ainsi que pour la teinture en pièces.

Comme ils tirent très bien en bain de sulfate de soude neutre, on peut aussi les employer pour la teinture des articles mi-laine, avec des *couleurs diamine*. Ils peuvent aussi être employés avantageusement pour la production de teintes solides à l'eau et au lavage sur soie.

Les marques GN donne des bleus verdâtres, la marque 5 RN des bleus rougeâtres; le *bleu BR extra* tient le milieu entre ces deux marques comme nuance et possède environ le double de leur rendement. Toutes les marques peuvent être mélangées à volonté entre elles.

Teinture. — *Laine.* — On monte le bain avec :

10-20 p. 100 de sulfate de soude cristallisé.
5 p. 100 d'acétate d'ammoniaque (neutre et le colorant.

On entre à 40-50° c. la marchandise débouillie préalablement, on monte au bouillon en une demi-heure et on teint pendant environ une heure en faisant bouillir légèrement. Pour des teintes foncées, on épuise le bain, s'il y a lieu, en rajoutant petit à petit un peu d'acide acétique. S'il s'agit de teintes qui doivent subir un fort décatissage, il convient d'ajouter, après épuisement du bain, 3 p. 100 de sulfate de cuivre et de continuer le bouillon, 20 à 30 minutes. La nuance est un peu plus foncée et plus terne.

Il est essentiel de débouillir à fond la marchandise, notamment pour la teinture des filés et des pièces; les tissus carbonisés doivent être neutralisés complètement avant la teinture.

Il faut veiller à ce que le bain de teinture ne soit pas alcalin, mais légèrement acide. Si la marchandise est encore légèrement alcaline, il convient d'ajouter au bain, au commencement, 1 à 2 p. 100 d'acide acétique et 1/2 p. 100 de bichromate de potasse.

Pour nuancer, notamment s'il s'agit de la solidité au foulon, il convient d'employer des colorants acides solides au foulon.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Comité de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 4 novembre 1908.*

La séance est ouverte à 5 heures trois quarts.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire : Henri Schmid, Binder, de Niederhæusern, Vaucher, Demant, Bloch, Zundel, Battegay, Aug. Thierry-Mieg, Zuber.

Lecture est donnée du procès-verbal de la dernière séance, qui est adopté sans observations.

1. *Théorie de la teinture.* — M. Pelet, professeur à Lausanne, adresse au secrétaire un résumé de ses découvertes et de ses recherches dans le domaine de la teinture. M. Scheurer annonce au comité que même M. Pelet serait très probablement disposé à venir lui exposer l'ensemble de ses travaux.

Une démarche sera faite dans ce but auprès de M. Pelet.

2. *Enlevages colorés sur rose de para-nitro-ortho-anisidine.* Pli cacheté n° 1443, du 15 janvier 1904. — M. Kurz imprime, sur rose de para-nitro-ortho-anisidine des enlevages à l'hydralite A (Cassella), additionnée de :

Auramine O
Bleu méthylène N } + tannin.

On vaporise deux fois deux minutes. On passe en émétique.

L'examen de ce pli est remis à M. Ch. Zundel.

3, 4, 5. *Rouge de para-nitro-ortho-anisidine.* Plis cacheté n° 1748 et 1749, du 11 juillet 1907 et n° 1752, du 16 juillet 1907, de MM. Ch. Dziewonski, Pluzanski et Kopec. — L'auteur diazote la para-nitro-ortho-anisidine et l'introduit à froid dans une solution de soude caustique AB. Il obtient un précipité cristallin qui n'est plus susceptible de copulation avec le β-naphtol en milieu alcalin. On imprime ce précipité mélangé à du β-naphtolate de soude et passe en acide, ou bien on vaporise en présence d'oxalate d'ammoniaque (méthode de M. C. Favre).

Dans son pli cacheté du 16 juillet 1907, l'auteur recommande, pour préserver la couleur de l'action de l'acide carbon que de l'air, de l'additionner de *ZnO* ou d'aluminate de soude. On peut, en outre, préparer le tissu en acétate d'alumine.

Le zinc donne un rouge bleuâtre, l'alumine un rouge jaunâtre.

Dans le pli cacheté n° 1752, du 16 juillet 1907, l'auteur insiste sur l'efficacité de la présence d'aluminate de soude dans la couleur.

Enlevage rouge de para-nitro-ortho-anisidine sur indigo. — Plis cachetés des 7 octobre 1907 et 14 avril 1908, n°s 1770 et 1831, de MM. Ch. Dziewonski et J. Stephan. — On foularde le tissu teint en indigo en acide borique. On imprime une couleur composé de : β-naphtol, soude caustique, sulforicinate de soude, nitrosamine R, bichromate de soude neutralisé à la soude et gomme du Sénégal.

Vaporiser 2 à 6 minutes, passer en cuve oxalique et sulfurique.

Réserve rouge de para-nitro-ortho-anisidine sous noir d'aniline. — Le pli cacheté de M. Ch. Dziewonski, n° 1763, du 16 août 1907, renferme les recettes des fabrications suivantes :

Rouge enlevage sur indigo.

Rouge réservé sous soubassement noir d'aniline, et une théorie sur les phénomènes observés par l'auteur.

Les plis de M. Dziewonski sont renvoyés à l'examen de MM. Cam. Fabre et Battegay.

6. *Colorants immédiats et colorants basiques.* — Reproduction de toutes les nuances au moyen d'un mélange de trois couleurs choisies spécialement dans chacune de ces deux classes de colorants. Pli cacheté n° 1857, de M. Karl Mayer, du 19 octobre 1908. Ce travail fait suite à celui qui a été déposé en pli cacheté à la Société industrielle, le 5 juin 1908, dont l'examen a été confié à M. Bloch et qui a été déposé aux archives. (Voir proc.-verb. du comité de chimie, séance du 7 octobre 1908.)

Dans ce nouveau pli l'auteur a reproduit les nuances des colorants suivants :

Benzopurpurine 4 B, erika GN, congo orange G, chrysophénine G benzopurpurine 10 B, *vert de naphtylamine G, violet diamine N, violet rouge diamine, bleu de naphtamine, bleu pur diamine* au moyen de mélange des éléments qui suivent : *rhodamine 6 B, auramine OE, bleu méthylène BB.*

Conformément au vote du comité, cette étude sera déposée aux archives et jointe à celle qui l'a précédée.

7. *Demande de prix. Devise « Color ».* — Le comité de chimie a prié l'auteur de joindre à sa demande de prix les échantillons indispensables pour juger de la valeur de sa découverte.

L'auteur n'étant pas dans la possibilité de remplir cette condition, demande le dépôt de son travail comme pli cacheté à la Société industrielle.

Dans l'impossibilité de se rendre à ce désir pour la raison qu'une lettre ouverte, dont le comité a pris connaissance, ne saurait être déposée comme pli cacheté, le dépôt du travail aux archives est voté.

8. *Sel d'antimoine pour remplacer l'émétique.* Pli cacheté Finckh, Silber et Mayer, n° 583, du 3 juin 1889. — Le rapporteur, M. É. Nœlting, a fait de ce pli cacheté un extrait résumé et conclut à l'impression de ce résumé et de son rapport. — Adopté.

La séance est levée à 6 heures trois quarts.

MULHOUSE. — *Séance du 2 décembre 1908.*

La séance est ouverte à 5 heures et demie.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire ; E. Nœlting, Ed. Kopp, Georges Wyss, Ch. Vaucher, Eug. Wild, Edm. Bourcart, Ch. Zundel, M. Battegay, Henry Schmid, Albert Keller-Dorian, Léon Bloch, Ch. Weiss, Fél. Weber, H. Grosheintz, Georges Jæglé, Jules Demant, Théodore Stricker, Félix Binder, Ferd. Oswald. Total : 20 membres.

MM. L. Pelet, professeur à l'Université de Lausanne ; Kehrmann, professeur à l'Ecole de chimie de Mulhouse, Vernet, Gillièron et Grosheintz fils assistent à la séance.

1. *Colorants sulfinés et colorants demandant une réduction sur fibre pour assurer leur fixation. Addition de β-naphtol dans ces couleurs.* Pli cacheté n° 1767, du 16 septembre 1907, par MM. R. Aubert et L. Goulyrin. — Les auteurs obtiennent, par l'addition de β-naphtol dans les couleurs d'impression des colorants au soufre et des colorants qu'on fixe au moyen d'un réducteur en présence d'un alcali, un rendement beaucoup plus considérable et des couleurs plus brillantes, à en juger par les échantillons qui accompagnent ce travail.

M. Kopp est chargé de l'examen de ce pli.

2. *Théorie nouvelle de la teinture.* — Le Comité remercie M. Pelet de l'intéressant exposé qu'il a fait de ses théories et demande l'insertion de sa conférence au *Bulletin*.

3. *Analyse spectroscopique des matières colorantes* — La Société industrielle a contribué à la publication de cet ouvrage et remercie M. Jaroslav Formanek des exemplaires qu'il lui a dédiés.

4. *Air liquide. Oxygène. azote.* — Le Comité de chimie remercie les éditeurs, MM. Dunod et Pinat, de l'envoi de cet ouvrage et prie M. Wild de l'examiner.

La séance est levée à 7 heures un quart.

ROUEN. — *Séance du 13 novembre 1908.*

La séance est ouverte à 6 h. 15, sous la présidence de M. Houzeau.

Membres présents : MM. V. Michel, L. Monet, Ch. Reber, R. Blondel, Feyling et L. Rouen.

Absents et excusés : MM. E. Blondel, vice-président, et O. Piequet.

Le Comité est saisi d'un ouvrage présenté au concours de 1909, ayant pour titre : « L'accumulateur au plomb », par M. Georges Rosset. Ce travail est renvoyé à l'examen du Comité de Mécanique.

Une note de M. Edouard Kopp, sur l'emploi d'une émulsion d'huile de ricin comme substitut des sulforicinates en impression, est renvoyée à l'examen de M. Frey.

M. Dominique Blondel donne lecture d'une étude très intéressante sur les altérations des tissus de soieries chargés, par M. Sisley, de la maison Vulliard, Ancel et Cie, de Lyon.

Dans cette étude, l'auteur passe en revue les diverses causes d'altération des tissus de soie chargés ainsi que les moyens qu'il emploie pour empêcher ces altérations.

Le Comité prie M. Blondel de transmettre ses remerciements à M. Sisley pour la communication de son très complet et très intéressant travail. L'impression au Bulletin de cette étude est demandée, ainsi que le tirage à part de 50 exemplaires pour l'auteur.

Le Comité a reçu de M. A. Dubosc une lettre d'excuses de ne pouvoir assister à la séance pour lire son travail sur les terpènes. Vu l'heure avancée, la lecture de ce travail est remise à une séance ultérieure.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 6 h. 45.

REVUE DES JOURNAUX

MATIÈRES COLORANTES

ANILINE (Action de l'acide picrique sur l'), par M. **A. BACOVESCU** (*Chem. Zentr.*, 1908, p. 2034).

En chauffant de l'aniline avec de l'acide picrique à environ 225°, avec ou sans addition d'acide chlorhydrique concentré, on obtient un produit brun foncé, facilement soluble dans le chloroforme et en partie soluble dans l'éther. Ces deux dissolvants permettent de séparer deux corps différents, probablement des indulines, l'une noire grisâtre et l'autre de couleur brunâtre. Elles se dissolvent les deux en bleu dans l'acide sulfurique concentré et l'acide acétique glacial, et sont précipitées de ces solutions par l'eau. Sulfonées avec l'acide sulfurique fumant à environ 160°, elles donnent des produits solubles dans les alcalis et partiellement solubles dans l'eau.

R.

ANTHRANILIQUE (Réaction caractéristique de l'acide), par M. **B. PAWLEWSKI** (*Berl. Ber.*, 1908, p. 2353).

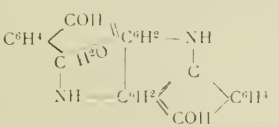
En mélangeant l'acide anthranilique avec de la *p*-diméthylaminobenzaldéhyde, et en ajoutant quelques gouttes d'eau ou d'alcool, il se forme une coloration rouge : en broyant les corps ensemble, le mélange devient rouge vermillon. Chauffé à l'ébullition avec de l'eau, de l'alcool, ou du benzène, le mélange des deux corps précités donne un corps rouge, produit d'addition :

$$C^6H^4.CO^2H.\ C^6H^4.\ NH^2.\ CHO.\ C^6H^4.N(CH^3)^2$$

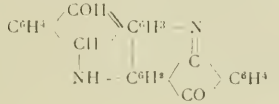
qui cristallise en aiguilles fondant à 180°-182° c.

FLAVANTHRÈNE (Produits de réduction du), par **R. SCHOLL** (*Berl. Ber.*, 1908, p. 2304).

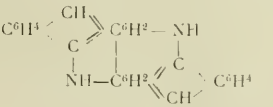
En réduisant le flavanthrène avec l'hydrosulfite de sodium alcalin, on a une cuve bleue, qui renferme l'hydrate de dihydroflavanthrène; la réduction se fait à 60°-70° c. En ajoutant de l'acide acétique, ce corps est précipité; en le chauffant au-dessus de 150° c., il perd une molécule d'eau et donne du dihydroflavanthrène. En réduisant le flavanthrène dans un courant d'hydrogène avec de la poudre de zinc et de la soude, on a une cuve brune. Il se forme de l'hydrate d'α-tétrahydroflavanthrène, qui s'oxyde très facilement en hydrate de dihydroflavanthrène et a pour constitution en solution alcaline :



Le β-tétrahydroflavanthrène, qui est difficilement oxydable, s'obtient en chauffant à 170° c. le flavanthrène avec de l'acide iodhydrique et du phosphore.



La solution alcaline, chauffée avec de la poudre de zinc, donne une cuve jaune, qui s'oxyde rapidement en β-tétrahydroflavanthrène. Le produit final de la réduction du flavanthrène, obtenu en le chauffant à 210° c. avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, est l'hydrate de flavanthrène, qui perd une molécule d'eau à 200° c. et donne la flavanthrine, corps brun ayant la constitution :



R.

VERT GUIGNET (Sur le), par MM. **LOTHAR WOEHLER** et **W. BECKER** (*Zeits angew. Chem.*, 1908, p. 1600).

La préparation de ce vert, due en réalité à Pannetier, fut retrouvée et par Guignet et par Salvétat : elle consiste à chauffer au rouge un mélange de bichromate de potasse et d'acide borique, et à traiter le produit refroidi par l'eau. D'après Salvétat, il se formerait un sel double, que l'eau décomposerait avec formation d'un hydrate d'oxyde de chrome, brillamment coloré, qui aurait pour formule $Cr^2O^3.2H^2O$ (1859).

Shipton (1863) trouva que dans le vert il y a toujours certaines quantités de bore et proposa la formule $B^2O^3.3Cr^2O^3.4H^2O$. Enfin Scheurer-Kestner (1865) arriva à éliminer tout l'acide borique par ébullition avec l'acide sulfurique étendu, puis avec la soude sans modifier la nuance de vert, auquel il assigna la formule

$$2\ Cr^2O^3.3\ H^2O.$$

Les auteurs ont repris ces recherches, étudié divers produits commerciaux particulièrement au point de vue de la teneur en acide borique et comparé les nuances de ces différents verts. Leurs conclusions sont :

1° Comme Scheurer-Kestner l'a annoncé, l'acide borique est sans action sur la couleur et se trouve à l'état de borate de chrome basique dans le produit brut.

2° En employant le bichromate d'ammoniaque, au lieu de celui de potasse on obtient facilement un vert Guignet exempt de bore, après l'hydrolyse. La formule $Cr^4O^3(OH)^3$, donnée par Scheurer-Kestner pour le vert débarrassé d'acide borique, s'applique aussi au produit pur provenant du bichromate d'ammonium.

3° Le produit obtenu avec le bichromate et un excès d'acide borique, débarrassé de cet excès, a une formule analogue à celle du vert, soit $Cr^4O^3(B^3O^3)^3$.

4° La différence de couleur et de tension de l'eau contenue dans les hydrates d'oxyde de chrome gris et vert, correspond à une isomérie dans les hydrates.

5° La transformation de l'hydrate gris en son isomère d'un vert vif se produit en chauffant le premier dans l'eau à 250°.

R.

RÉSORCINE (Couleur provenant de l'action de la) sur le chlorhydrate de la base de Meldola, par M. **L. PAUL** (*Zeits. angew. Chem.*, 1908, p. 1844).

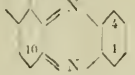
L'auteur avait obtenu un nouveau groupe de colorants en fondant avec de la résorcine les colorants amino-azoïques et leur avait donné le nom de Fluorazones.

En particulier le colorant provenant de la base de Meldola présentait une certaine importance, car il semble devoir être employé en bactériologie. L'auteur a modifié comme suit la préparation de ce colorant. On mélange 2 gr. 6 de la base de Meldola, 1 gr. 4 sel d'aniline, 1 gr. 5 résorcine avec 20 à 25 cc. de glycérine chauffée au préalable à 250° pour enlever l'eau. Quand la réaction est terminée, on dissout le produit brut dans l'acide chlorhydrique étendu et précipite par l'eau salée. On redissout dans l'acide chlorhydrique étendu : par le repos il se dépose deux corps, qu'on peut séparer l'un de l'autre avec l'acide acétique à 30-50 p. 100. La base cherchée est à l'état de chlorhydrate : on le traite par l'ammoniaque en excès, filtre, lave et chauffe : puis on ajoute de l'acide chlorhydrique qui précipite la base à l'état de petits cristaux noirs brillants. La solution aqueuse de la base teint le coton non mordancé en rouge bleuâtre, et la soie, à froid tous les deux. Les teintures, solides au savon, le sont moins à la lumière.

R.

7 HYDROXY-β-NAPHTOQUINONE (Composés d'azonium et azines dérivés de la), par MM. **F. KEHRMANN** et **R. BRUNEL** (*Berl. Ber.*, 1908, p. 1832).

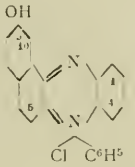
Si l'on chauffe un mélange de 2 gr. 4 de chlorhydrate de phényl-*o*-phénylénediamine et de 2 gr. de 7-hydroxy-β-naphtoquinone, dissoute dans l'alcool additionné d'une trace d'acide chlorhydrique (2 gouttes pour 100 cc. d'alcool), il se forme le chlorure de 6-hydroxyphénylisonaphtophenazonium, qui se présente sous forme de lamelles noires brillantes.



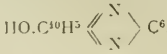
La base libre n'a pu être obtenue que sous forme de solution verte en traitant le chlorure par l'hydroxyde d'argent.

Si on laisse au contact quelques jours le chlorure avec de l'aniline, le groupe aminophényle se met dans la position 3, et il se forme un corps bleu foncé.

Le chlorure de l'isomère 9-hydroxyphénylenaphtophénazonium se forme en petite quantité dans la réaction précédente.



Si dans cette condensation, au lieu de dérivés phénylés on se sert du chlorhydrated'*o*-phénylénediamine il se forme la 9-hydroxynaphtophénazine.



R.

HÉLIANTHINE (Action de l'acide nitrique étendue sur l'), par M. **J. FOX** (*Berl. Ber.*, 1908, p. 1989).

Quand on mélange de l'hélianthine ou méthyl orange avec de l'acide nitrique étendu, ce colorant est décomposé : il se forme de la dinitromonométhylaniline, avec élimination du groupe méthyle. En refroidissant et filtrant pour séparer la dinitrométhylaniline, on peut constater dans le liquide filtré la présence d'un composé diazoïque.

R.

O-NITROBENZALDÉHYDE (Condensation de l') avec les hydrocarbures aromatiques, en présence d'acide sulfurique concentré, par M. **A. KLIEGL** (*Berl. Ber.*, 1908, p. 1845).

On fait le mélange à froid de 5 grammes *o*-nitrobenzaldéhyde, 20 grammes de toluène et 20 grammes d'acide sulfurique concentré, et on ajoute alors de l'eau et on extrait le tout à l'éther : puis, après évaporation de l'éther et du toluène, on distille dans un courant de vapeur d'eau. Le produit jaune de la distillation consiste en un mélange de *o*-nitrophényle-*p*-tolylcétone et *p*-tolylanthroxane, que l'on sépare par cristallisations fractionnées dans l'alcool.

L'*o* nitrophényle-*p*-tolylcétone a été aussi produite par synthèse, en oxydant au moyen du bichromate de sodium et de l'acide acétique glacial l'*o*-nitrophényle-*p*-tolylméthane, préparé lui-même avec le chlorure d'*o*-nitrobenzyle, le toluène et le chlorure d'aluminium. Elle cristallise dans l'acide acétique glacial en prismes incolores, fondant à 155° et par oxydation donne l'acide *o*-nitrobenzoyl-4-benzoïque.

La *p*-tolylanthroxane se prépare le plus facilement en réduisant l'*o*-nitrophényle-*p*-tolylcétone au moyen de l'étain et de l'acide acétique. Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes ou en lames fondant à 95°. L'*o*-nitrobenzaldéhyde se condense plus lentement avec le benzène pour donner principalement de la phénylanthroxane : il ne se produit en même temps que des traces d'*o*-nitrobenzophénone.

R.

***p*-NITROTOLUÈNE (Sulfonation du)**, par M. **H. MARTINSEN** (*Zeits. phys. Chem.*, 1908, p. 713).

Pour le *p*-nitrotoluène la sulfonation est une réaction de premier ordre : elle est limitée par suite de la production de l'eau. La vitesse de la réaction est d'autant plus grande, que l'acide est plus fort. L'addition d'une certaine quantité d'eau semble avoir plus d'effet sur la vitesse de la réaction, quand elle est ajoutée à l'acide ordinaire, que quand elle l'est à l'acide fumant. Les nombres suivants représentent les vitesses de la sulfonation, à la température de 25° :

SO^4H^2, renfermant 2,4 p. 100 SO^3	0,003
SO^4H^2	0,0004
SO^4H^2. 99,4 p. 100 + SO^3H^2, 0,49 p. 100	0,0000005

Pour chaque augmentation de 10° de température, le coefficient s'accroît de 2 fois à 2 fois et demie.

La méthode donne un nouveau moyen de suivre les progrès de la sulfonation. On maintient le corps à sulfoner, à température constante, dans un grand excès d'acide sulfurique de concentration déterminée, et à intervalles de temps réguliers, on prélève des échantillons qui sont nitrés avec la quantité d'acide nitrique justement nécessaire pour la quantité du corps primitif renfermé dans l'échantillon. On mesure au nitromètre la quantité d'acide nitrique en excès, qui correspond à la proportion du corps qui a été sulfoné.

R.

NOIR DE PARAPHÉNYLÈNEDIAMINE, par M. **C. EKSTEIN** (*Färb. Zeit.*, 1908, p. 141).

L'auteur applique au procédé de Schmid, pour la production de bruns de *p*-phénylènediamine sur coton, le tour de main de Konitzer pour la production de noir d'aniline sur laine ou sur soie, qui consiste à préparer préalablement ces fibres en bleu de Prusse. L'auteur a trouvé qu'on peut préparer un bon noir sur laine et sur soie, en passant celles-ci dans une solution acide de prussiates jaune et rouge, puis dans un bain de *p*-phénylènediamine. La laine chlorée ou non, après ce passage en prussiate, est lavée, bien exprimée et foulardée dans le bain suivant :

8 gr. paramine extra (B. A. S. F.)
15 gr. chlorate de soude
15 gr. chlorhydrate d'ammoniaque
0.015 vanadate d'ammoniaque
1 lit. eau

Puis on sèche, vaporise 8 minutes, chrome avec 10 grammes de bichromate au litre, lave et finit. On obtient sur mi-laine ou mi-soie des doubles effets, car le coton est brun rougeâtre à côté de la fibre animale qui est noire.

La solidité de la fibre n'est pas affaiblie : le procédé Konitzer est moins sûr et plus cher. Le prix de 1.000 litres de bain Konitzer est d'environ 260 francs, tandis que le même volume de bain Ekstein revient à 77 francs. Le noir obtenu est inverdissable : il n'est du reste que le résultat de la superposition du brun et du bleu.

R.

COLORANTS INDIGOÏDES, par MM. **P. FRIEDLAENDER, A. BEZDZIK** et **R. SCHULOFF** (*Monatsh. Chem.*, 1908, p. 359).

Ce mémoire donne l'état actuel de nos connaissances sur la question des colorants indigoïdes. Les nouvelles méthodes de préparation du thioindigo ou 2 : 2-bisthionaphtène-indigo, sont les suivantes :

1° On ajoute de l'acétate de sodium à une solution alcoolique de monobromo-oxythionaphtène

$$C^6H^4 < \begin{matrix} C.OH \\ S \end{matrix} > CBr$$

D'une manière analogue le 2 : 4-dibromo-α-naphtol est transformé en bis-4-bromo-2-naphtalène-indigo.

2° En chauffant le 2-dibromo-3-cétodihydrothionaphtène :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO \\ S \end{matrix} > CBr^2$$

soit seul, soit dans le nitrobenzène, à 140°-150°.

3° En faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers une solution de thionaphtènequinonanilide dans l'acide acétique glacial,

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO \\ S \end{matrix} > C = NC^6H^5$$

Le blanc de thioindigo,

$$C^6H^4 < \begin{matrix} COH \\ S \end{matrix} > C - C < \begin{matrix} COH \\ S \end{matrix} > C^6H^4$$

s'obtient en oxydant l'oxythionaphtène avec le chlorure ferrique, ou en réduisant le thioindigo avec de l'hydrosulfite de sodium alcalin et en acidifiant ensuite. Il est insoluble dans l'eau, mais facilement soluble dans les dissolvants ordinaires ou la soude étendue. Le dérivé diacétylé se prépare en faisant bouillir le thioindigo avec de l'acide acétique glacial et de l'anhydride acétique, et ajoutant de la poudre de zinc jusqu'à décoloration.

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO \\ S \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} CO \\ C^6H^4 \end{matrix} > S$$

La thioindirubine ou 2 : 3-bisthionaphtène-indigo, s'obtient en condensant parties égales d'oxythionaphtène et de thionaphtènequinone, dissous dans l'acide acétique glacial renfermant un peu d'acide chlorhydrique. Il se présente en aiguilles rouges fondant à 205°-207°.

Le 3-thionaphtène-2-indolindigo

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} CO \\ C^6H^4 \end{matrix} > S$$

obtenu en condensant de l'indoxyl et de la thionaphtènequinone, dissous dans l'acide acétique glacial renfermant un peu d'acide chlorhydrique, se présente sous forme d'aiguilles brillantes, noir violettes, fondant à 247°-250°.

L'écarlate de thioindigo, ou 2-thionaphtène-3-indolindigo,

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO \\ S \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} CO \\ C^6H^4 \end{matrix} > NH$$

se prépare de la même manière avec l'oxythionaphtène et l'isatine. Ce sont des aiguilles rouges, ne fondant pas à 270°. Avec l'hydrosulfite de sodium alcalin, il donne une cuve jaune pâle, qui teint les fibres textiles en écarlate solide.

Le 2-thionaphtène-2-indolindigo se prépare le mieux, en condensant le chlorure d'isatine avec l'oxythionaphtène, en solution benzénique, et de préférence en employant l'oxychlorure de phosphore. On peut aussi le préparer, en condensant l'oxythionaphtène et l'2-isatinanilide; on chauffe dans le pétrole, ou fait bouillir avec de l'anhydride acétique.

Une méthode perfectionnée pour obtenir le 2-naphtalène-2-indolindigo, consiste à condenser l'2-naphtol et l'2-isatinanilide, en solution dans l'anhydride acétique. Quand on se sert du chlorure d'isatine, dans la préparation précédente, il se forme un colorant isomère,

$$CO < \begin{matrix} C^6H^4 \\ CH = CH \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} > C^6H^4$$

qui cristallise en prismes violet foncé.

En condensant le chlorure d'isatine avec le 2-chloro-α-naphtol, on obtient une matière colorante de la formule

$$CO < \begin{matrix} C^6H^4 \\ CH = CCl \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} > C^6H^4$$

On prépare le 1-naphtalène-2-indolindigo, en condensant le chlorure d'isatine avec l'2-naphtol en solution benzénique : il forme des aiguilles violet noirâtre.

$$\begin{matrix} CH.CO \\ \| \\ C^7H^5 \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} > C^6H^4$$

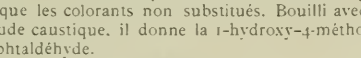
Le 4-méthoxy-2-naphtalène-2-indolindigo

$$\begin{matrix} C^6H^4.CO \\ | \\ C(OCH^3) = CH \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} > C^6H^4$$

se produit, quand on condense l'isatinanilide avec le

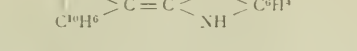
4-méthoxy-2-naphtol, en solution dans l'anhydride acétique. Il constitue des aiguilles noir bleuâtre, qui donnent des solutions plus vertes et d'un bleu plus pur, que les colorants non substitués. Bouilli avec de la soude caustique, il donne la 1-hydroxy-4-méthoxy-2-naphtaldéhyde.

L'acénaphtène-indolindigo



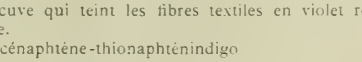
provient de la condensation de l'acénaphtènequinone et de l'indoxyle, en solution dans l'acide acétique glacial. Les réducteurs alcalins donnent avec ce colorant une cuve qui teint les fibres textiles en violet rougeâtre.

L'acénaphtène-thionaphtènindigo



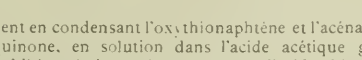
s'obtient en condensant l'oxythionaphtène et l'acénaphtènequinone, en solution dans l'acide acétique glacial, additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Il cristallise en aiguilles rouge brique et teint en cuve les fibres textiles en rouge.

Le 4-hydroxybenzene-2-indolindigo



s'obtient en condensant le chlorure d'isatine avec la résorcine, en solution benzénique : ce sont des aiguilles violet foncé, cuivrées. Le 4-méthoxybenzène-2-indolindigo, préparé d'une manière analogue avec l'éther monométhylique de la résorcine, donne des aiguilles violet brunâtre, fondant à 162°.

Le 4-diphénylamine-2-indolindigo,



se prépare, en condensant le chlorure d'isatine et la *m*-hydroxydiphénylamine en solution benzénique. Ce sont des aiguilles violettes, donnant une cuve jaunâtre avec l'hydrosulfite de sodium.

Le 3-hydroxybenzène-2-indolindigo, obtenu avec le chlorure d'isatine et la catéchine, forme des aiguilles noir violet, fondant à 245°. Il teint en vert bleuâtre le coton mordancé en fer ou en chrome.

Le 3:4-dihydroxybenzene-2-indolindigo, préparé avec le chlorure d'isatine et le pyrogallol, forme des aiguilles violet noirâtre : il teint en violet bleuâtre le coton mordancé en fer ou en chrome.

R.

COLORANTS AZOÏQUES Position du groupe diazo dans les, par MM. **W. SCHARWIN** et **KALIANOFF** (*Berl. Ber.*, 1908, p. 2056).

Les auteurs signalent quelques exceptions à la règle d'après laquelle, quand on traite une amine ou un phénol parasubstitué par un diazoïque, celui-ci se met en position ortho. C'est ainsi que l'acide *p*-diazobenzène sulfonique ne donne pas de matière colorante avec la diméthyle-*p*-toluidine, avec la diméthyle-*p*-bromaniline, l'acide diméthylesulfanilique, le diméthyl-*p*-aminodiphénylméthone, la tétraméthylebenzidine, la diméthyle-3-naphtylamine. Comme on pouvait s'y attendre, le diazoïque se combine avec la diméthyle-2-naphtylamine, et donne un colorant qui ressemble à l'hélianthine et a pour formule

$$SO^3H.\ C^6H^4.\ N = N(4).\ C^{10}H^6.\ N(CH^3)^2(1)$$

Le sel de sodium se présente sous forme de feuillets jaune d'or, et le colorant donne sur soie et sur laine des nuances allant du brun rougeâtre à l'orange, et sur coton mordancé au tannin des nuances violettes, qui ne sont pas solides au savon.

Si l'on fait agir deux molécules d'acide *p*-diazobenzènesulfonique ou de *p*-nitrodiazobenzène sur une molécule de tétraméthyle-*pp*-diaminodiphénylméthane, le groupe méthylène est éliminé à l'état de formaldéhyde, et il se forme deux molécules du colorant correspondant. De même, en traitant l'acide diméthyle-*p*-aminobenzoïque par l'acide *p*-diazobenzènesulfonique, le groupe carboxyle est éliminé, avec formation d'hélianthine. Par l'action de l'acide *p*-diazobenzènesulfonique sur la tétraméthyle-*m*-phénylènediamine, on obtient de l'acide tétraméthylechrysoïdinesulfonique. L'acide libre est rouge Bordeaux et les sels alcalins sont colorés en orange.

P.

TEINTURE

RÉSERVES (Traitement du coton pour en teinture des colorants directs), par MM. **C. CROSS** et **J. BRIGGS** (*J. Soc. Dyers and Colour.*, 1908, p. 189).

On pourrait, pour résoudre le problème, soit déposer dans le fil un corps susceptible de détruire le colorant par un traitement postérieur à la teinture, soit modifier la constitution chimique de la cellulose. La première méthode, applicable en impression, n'a pas semblé convenir pour la teinture, et c'est la seconde qui a été adoptée.

On sait que le coton, traité par les oxydants, se transforme en oxycellulose, qui a plus d'affinité pour les colorants basiques et moins pour les colorants directs que le coton. Il se forme des groupes acides CO^2H, ou bien des groupes acétoaldéhydiques. Mais la cellulose nitrée est plus apte que l'oxycellulose à remplir, à cause de sa plus grande acidité, les conditions voulues. Seule, son inflammabilité constitue un obstacle sérieux. Les auteurs ont préféré s'adresser à l'acétylecellulose, dont la préparation n'attaque pas la fibre et ne change pas sa structure. La B. A. S. F. a publié un procédé d'acétylation en présence d'acide sulfurique et d'éther ou d'hydrocarbure. Mais ce procédé qui s'applique à 70°-80° modifie la structure de la cellulose et affaiblit la fibre. De plus, la proportion d'anhydride acétique à employer est d'environ cinq fois le poids de la cellulose. Les auteurs ont imaginé un procédé, qui ne semble pas affecter la structure de la fibre et ne demande que 1 à 1 partie 1/2 d'anhydride acétique pour une partie de cellulose. Le coton séché est plongé dans un mélange d'anhydride, d'acide acétique glacial et de chlorure de zinc. La composition du mélange varie avec le degré d'acétylation à obtenir, la quantité d'anhydride lui étant proportionnelle, et la proportion de chlorure de zinc étant de 10 à 20 p. 100 du mélange. Voici deux exemples de mélanges :

	Mélange A	Mélange B
Anhydride	42 parties	42 parties
Chlorure d'acétyle. .	11,5 —	11,5 —
Acide glacial. . . .	50 —	25 —
Oxyde de zinc . . .	6,5 —	6,5 —

Du premier on emploie 2 fois, et du second 2, 3 fois le poids du coton sec. Pour des essais en petit, le coton est mis avec le mélange dans une fiole et on le presse avec une baguette de verre épaisse, jusqu'à ce qu'il soit imprégné uniformément. En grand, le meilleur procédé consiste à plonger le coton dans un excès de la liqueur et à l'exprimer jusqu'à ce qu'il ne contienne que 2 ou 2, 3 fois son poids du mélange. La réaction est complète après 36 à 48 heures de contact à 35° : on peut alors laver et sécher la fibre. Le gain en poids est de 26 p. 100 avec le mélange A et de 34 p. 100 avec le mélange B. Il est proportionnel à la quantité d'anhydride acétique employé, d'après l'équation :

$$C^6H^{10}O^5 + n(CH^3.CO)^2O = C^6H^{10n}O^{5n}\ (CH^3.COO)^n + n\ CH^3CO^2H$$

Si $n = 1$, on a un monoacétate de cellulose, avec un gain en poids de 25 p. 100 et la consommation théorique d'anhydride acétique est 61 p. 100 du poids de la cellulose.

Le traitement revient moins cher que les réactifs. A 2 fr. 50 le kilogramme d'anhydride, une livre de coton sec reviendra à 1 fr. 50 avec le mélange A, et à 1 fr. 90 avec le mélange B.

Le coton acétylé se teint directement en fuchsine ou en vert malachite. Il résiste à l'action du mercerisage froid assez prolongé pour permettre de merceriser les tissus mixtes. Si on lave et acide immédiatement après, l'acétate n'est nullement saponifié. On peut merceriser un tissu composé de bandes de coton ordinaire et de bandes de coton acétylé : les premières seules se mercerisent et se contractent.

R.

LUMIÈRE DU SOLEIL (Observations sur l'action chimique de la), par M. **G. FOWLER** (*J. Soc. Dyers and Colour.*, 1908, p. 220).

Ce travail a été effectué en majeure partie à Calcutta et consiste dans la détermination de l'action de la lumière solaire tropicale au moyen de titrages d'iode et de la stabilité des solutions de chlorure de chaux. On eut ainsi l'occasion de comparer ces résultats avec ceux obtenus quelques années auparavant par M. Bailey et ses collègues à Manchester. La méthode employée fut celle de M. Bailey et consiste à déterminer la quantité d'iode mise en liberté dans un mélange d'iodure de potassium et d'acide sulfurique, de teneur déterminée. Les résultats sont calculés en milligrammes d'iode libérés par heure, dans 100 c.c. d'une solution d'iodure de potassium. La température, dans la limite des expériences, a été trouvée ne pas avoir d'influence sur la proportion d'iode mis en liberté.

Des observations furent faites à Calcutta et en différents points du voyage de retour de Calcutta à Marseille. Elles furent comparées avec un certain nombre d'observations inédites, communiquées par M. Bailey, et faites à Manchester et en diverses localités d'Angleterre et d'Europe.

La plus grande action photochimique a été observée sur mer et le maximum dans la mer Rouge (lat. 16, 31, long. 54,8), dans le voisinage de la côte d'Arabie. L'intensité chimique de la lumière solaire fut trouvée 42 fois plus grande que celle observée par un beau jour d'hiver ensoleillé à Manchester, et 3 fois plus grande que le maximum observé dans cette même ville. La moyenne de Calcutta est environ le double du maximum de Manchester en 1892.

Il ne semble pas qu'il y ait quelque relation entre l'action photochimique de la lumière solaire et l'origine des coups de soleil, les nombres étant pour la Méditerranée aussi élevés qu'à Calcutta, et ceux fournis par M. Bailey pour Pontresina étant plus élevés que la moyenne de Calcutta. Pourtant le coup de soleil n'est pas évidemment un simple effet de chaleur. Dans le même ordre d'idées, le hâle ne semble pas dépendre uniquement soit de l'action photochimique, soit de l'intensité de la chaleur due à la lumière solaire. L'explication complète de ces phénomènes n'a pas encore, semble-t-il, été donnée. Les résultats de ces observations montrent d'une manière générale que les effets photochimiques de la lumière solaire tropicale ne diffèrent pas comme genre de ceux observés en Europe : dans certaines contrées d'Europe privilégiées, des effets également remarquables peuvent être obtenus. (D'après *Proc. Lit. and. Phil. Soc. Manchester*, 28 avril 1908.)

R.

PATE A PAPIER (Teinture et coloration de la) par M. **R. SINDALL**. (*J. Soc. Dyers and Colour.*, 1908, p. 190.)

Dans beaucoup de cas, on a recours à l'emploi de pigments ou de couleurs solubles surtout pour modifier la nuance naturelle de la pâte et obtenir une teinte déterminée du papier. La pâte provenant de chiffons, de plantes ou de bois blanchis, même bien blanchie, est toujours jaunâtre et l'addition de matières colorantes appropriées sert à corriger cette nuance. Si l'on excepte les papiers colorés à la surface seulement (papiers couchés, émaillés, etc.,) la coloration se pratique toujours par l'addition de colorants et de produits convenables à la pâte même dans la machine à battre.

La proportion d'eau dans le mélange de pâte et d'eau qui se trouve sur le treillis horizontal d'une machine à papier, est d'environ 99 p. 100. Une partie de cette eau sert à remplir les batteurs, mais cet emploi n'est possible que si l'on ne fait qu'une sorte de papier. Les batteurs consistent en une cuve ovale, divisée en deux compartiments par une cloison, qui va vers le centre mais ne s'étend pas d'un bout à l'autre. Dans un des deux compartiments tourne un fort tambour, muni de barres d'acier plates qui s'avancent depuis la circonférence et parallèlement à l'axe. Le tambour tourne rapidement et produit une circulation du mélange d'eau et de pâte à travers les compartiments de l'appareil : en même temps la pâte est désagrégée par les barres mobiles, qui sont en contact étroit avec un certain nombre de barres ou de couteaux, fixés sur le fond de la cuve.

Les corps employés pour la teinture et la coloration du papier peuvent être rangés en :

1° Pigments ajoutés à la pâte, à l'état très divisé ;

2° Pigments produits par la réaction de sels solubles ajoutés dans le batteur ;

3° Couleurs végétales naturelles ;

4° Couleurs du goudron de houille ;

5° Mordants.

Dans la première classe rentrent l'outremer, le bleu de Prusse, les ocres jaune et rouge, etc.

On produit, par précipitation dans la pâte, le jaune de chrome, en imprégnant la pâte d'acétate de plomb et ajoutant ensuite du bichromate de potassium. Le bleu de Prusse s'obtient avec un sel de fer et du prussiate jaune. La nuance chamois, très employée pour le papier à écrire ordinaire, est obtenue par la réaction de corps alcalins sur les sels de fer. Les couleurs naturelles, fustet, quercitron, cachou, bois de Brésil, de Campêche, garance, etc., ont été remplacées par les colorants artificiels, moins chers et plus puissants. Le campêche, employé avec les sels de fer, trouve encore un emploi

limité pour les papiers noir et noir bleu, qui servent à envelopper les aiguilles et le coton à coudre.

Le nombre des couleurs d'aniline employées est relativement faible. Les colorants basiques sont très solides, brillants, et se fixent facilement dans les conditions de fabrication du papier. Le sulfate d'alumine employé pour le collage du papier se comporte avec eux comme un mordant. Les colorants acides sont aisément solubles dans l'eau, mais ont moins d'affinité pour la fibre végétale : leur emploi n'est possible que si la pâte est fortement collée. Ces différences entre les colorants basiques et acides sont souvent la cause de difficultés, spécialement à cause du degré de collage, le fabricant cherchant à produire des nuances foncées avec le minimum de colophane, et à obtenir en même temps des eaux d'échappement pas trop colorées. La réaction entre les colorants acides et basiques est souvent considérée comme avantageuse, en ce qu'elle assure la complète précipitation de la matière colorante. La pâte de papier est teinte avec un colorant basique, puis avec un colorant acide: la solidité de la couleur est accrue et l'eau d'échappement est moins colorée, souvent même incolore.

Le nombre des mordants, dont on a besoin pour la teinture du papier, n'est pas considérable, le collage seul produisant déjà une précipitation plus ou moins complète de la matière colorante. Les papiers ordinaires sont collés à la colophane, et celle-ci est ajoutée à la pâte dans le batteur sous forme de solution alcaline, renfermant le moins d'alcali possible. L'addition d'alun détermine la précipitation de la résine sur les fibres, et le collage est complété par la chaleur des tambours à sécher. Dans des cas spéciaux, on emploie d'autres mordants, comme le tannin et les sels d'étain ou de fer. Les nuances plus foncées de certaines couleurs basiques ne peuvent être obtenues qu'en se servant de tannin et d'émétique, ou par l'addition d'un colorant acide. Pour les colorants directs il est bon d'employer le sel marin ou le sulfate de soude.

Tenue des fibres végétales. — Les fibres employées pour la fabrication du papier possèdent des propriétés chimiques et physiques, qui déterminent des réactions variables avec les matières colorantes. Elles comprennent une série de termes dont le premier est le coton blanchi et le dernier la pâte de bois mécanique ordinaire. Le coton représente la cellulose pure et se rencontre dans les papiers supérieurs, tandis que la pâte de bois mécanique représente la ligno-cellulose, qu'on trouve dans les papiers communs. Entre les deux se placent des fibres de classe intermédiaire, tels que le sparte et la pâte de bois chimique. L'affinité de ces différents corps pour les matières colorantes varie énormément. Par exemple, une pâte de bois chimique non blanchie, préparée par le procédé à la soude, c'est-à-dire par réduction du bois par la soude caustique sous pression, peut être plus colorée et montrer un plus grand pouvoir absorbant pour les couleurs que la pâte de bois à la soude, blanchie. On a proposé de se servir de ce pouvoir absorbant, pour déterminer la nature des pâtes à papier, mais les résultats obtenus ne sont pas suffisamment dignes de confiance. Si un échantillon de pâte de bois chimique non blanchie teint avec du vert malachite, est examinée au microscope, on constate que la plusgrande partie des fibres semblent teintes profondément, mais qu'il y en a toujours un petite partie qui n'est que légerement teinte : si l'intensité de la nuance doit indiquer la nature de la fibre, au cas particulier cette indication est en défaut.

La *pâte de bois chimique* est préparée par deux méthodes. Dans la première le bois est réduit par un contact de huit à neuf heures avec le bisulfite de chaux, à haute température, et dans la seconde le bois est traité par la soude caustique dans des conditions analogues. La pâte blanchie à la soude ne contient qu'une très faible proportion de la résine primitivement présente, dans le bois, environ 0.05 p. 100, tandis que la pâte au sulfite en contient environ 0.5 p. 100. Si des échantillons des deux sortes, blanchis au préalable, sont teints en bleu méthylène, la nuance est bien plus foncée dans le cas de la pâte à la soude.

Influence du blanchiment. — Actuellement la pâte de papier est généralement blanchie à température peu élevée: on ne chauffe que dans le cas où il est nécessaire de hâter l'opération à cause d'un outillage insuffisant. Des essais faits avec des pâtes de bois au sulfite et à la soude, blanchies à diverses températures, de 14° à 90°, puis teintes en bleu méthylene, ont montré que les pâtes à la soude blanchies à haute température donnent un bleu plus vif et plus pur que celles blanchies à la température ordinaire. Dans le cas de la pâte au sulfite, la nuance était beaucoup plus pâle et très inégale.

Influence de l'opération du battage. — La nuance produite sur le papier par certaines couleurs est modifiée par l'emploi d'eau colorée, par la nature et la quantité des corps employés pour le collage, et par la température de séchage du papier. Le traitement de la pâte dans les batteurs a aussi une influence. Les pâtes employées pour les papiers bon marché, journaux de couleur, impressions communes, affiches, sont souvent traitées au batteur seulement trente minutes, et à froid, de sorte que la teinture ne donne pas le même résultat qu'avec une pâte traitée au batteur deux ou trois heures, à une température plus élevée.

L'état de la pâte est grandement modifié par cette opération. Les fibres se désagrègent et prennent un état spécial : la pâte ne se compose plus de fibres isolées longues, mais d'un amas de fibres courtes, adhérant ensemble, et d'un toucher gras. Lorsque la pâte a été battue longtemps, son pouvoir absorbant est plus grand.

Dégradation des couleurs. — Les couleurs acides sont généralement plus solides à la lumière que les couleurs basiques, mais le papier doit être fortement collé pour les nuances foncées, et il arrive alors souvent que le papier ne se prête pas à l'impression rapide, parce que l'encre sèche trop lentement. La couleur peut être altérée par la présence d'alcali ou d'acide dans la pâte, ou dans les parois sur lesquelles les papiers de couleur sont collés. On citera par exemple le cas d'un savon enveloppé dans un papier bleu clair solide aux alcalis, mais imprimé en bleu foncé qui passait rapidement : l'impression était faite au bleu de Prusse, sensible aux alcalis. Des cotons teints, filés ou tissus, sont souvent emballés dans du papier bleu, avant d'être complètement secs. L'excès d'alcali employé dans la teinture du papier peut agir sur le coton en contact direct avec le papier. L'empaquetage du thé, du café, des substances alimentaires dans des papiers fortement colorés n'est pas recommandable. Si la marchandise n'est pas complètement sèche, si les paquets se trouvent dans une pièce humide, les couleurs peuvent couler et salir le contenu des paquets.

Coloration inégale sur les deux faces. — Souvent les papiers présentent une différence de couleur sensible sur leurs deux faces. Quand on emploie, pour la coloration des pigments lourds, la face inférieure de la feuille, celle qui est en contact avec le treillis de la machine est généralement plus foncée que l'autre. C'est un effet de l'action du vide, de la quantité d'eau à la surface du treillis, de la force du collage, etc.. Si

les pigments sont de faible densité l'effet contraire, peut se produire : cette irrégularité peut même avoir lieu avec des colorants solubles, avec l'auramine par exemple. On sait que ce colorant chauffé à la température de l'eau bouillante se décompose, et c'est ce qui se produit sur les tambours de séchage, chauffés à la vapeur.

Inégalité de la couleur. — La différence d'affinité pour les couleurs des différentes fibres employées pour la fabrication du papier peut produire une inégalité de la couleur. Elle se remarque surtout dans les mélanges de pâtes de bois chimique, ou de cellulose et la pâte de bois mécanique. La lignocellulose de cette dernière a une grande affinité pour les colorants basiques, et si le colorant est mis dans le batteur sans être suffisamment dilué, la pâte de bois mécanique est plus colorée que la cellulose. Si celle-ci est très divisée, l'effet n'est pas très sensible, mais si elle renferme beaucoup de fibres grossières, le papier semble marbré. Ce défaut est amplifié, si le papier est glacé ou calandré, spécialement s'il est calandré à la vapeur. On a proposé de teindre et de battre séparément les deux sortes de fibres et de les mélanger ultérieurement. Le papier est plus égal, mais la question de dépense s'opposera probablement à l'adoption en grand de cette méthode.

La pâte de bois mécanique dans le papier. — Un exemple intéressant de la réaction qui se produit entre certains composés organiques et les fibres végétales, est donné par l'essai au moyen de la solution de phloroglucine, pour déterminer la présence de la pâte de bois mécanique. En présence d'un excès d'acide chlorhydrique, il se forme une coloration rouge, dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de pâte de bois mécanique. Ce procédé peut être appliqué pour une détermination grossière, mais ne donne pas des résultats concordants. De toute façon la comparaison ne peut être faite qu'avec du papier blanc. Le sulfate d'aniline donne une coloration jaune avec la pâte de bois mécanique. Avec les papiers de composition connue, préparés avec des quantités connues de cette pâte et d'autres fibres qui ne réagissent pas avec la phloroglucine, on peut établir une gamme de nuances, propre à faciliter la comparaison.

Échantillonnage des couleurs. — On prend 10 à 20 grammes de pâte séchée à l'air et on les broie dans un mortier avec de l'eau chaude, puis on les colle à la colophane comme d'habitude et on y ajoute la matière colorante, en solution à 1 p. 100, en quantité connue pour chaque essai. La pâte colorée est transformée en une petite feuille de papier avec un moule à main, exprimée entre des feutres et séchée sur une plaque chaude. Pour la comparaison on prélève une petite quantité de pâte dans le batteur, pâte qui a été colorée d'une façon approximative : on en fait une feuille de papier brut et on la compare avec le type d'échantillonnage. On peut aussi faire avec l'échantillon de papier une pâte renfermant la même proportion d'eau que la pâte du batteur, et on compare une petite quantité de la pâte battue avec la pâte provenant de la feuille de papier.

Détermination du colorant. — Avec les papiers blancs faiblement teintés, la quantité de colorant est petite, et il faut traiter une grande quantité de papier avec des dissolvants convenables, pour obtenir un extrait renfermant assez de colorant, pour qu'on puisse l'identifier. Pour les papiers colorés avec des pigments, l'examen des cendres permet de déterminer la nature de la substance minérale : une cendre rouge indique les oxydes de fer, jaune le chromate de plomb, bleue l'outremer, etc... Pour les papiers teints avec des colorants organiques artificiels, on peut se servir des procédés employés pour les tissus. Pour ceux-ci on se sert de divers réactifs acides et alcalins. Dans le cas du papier, la couleur de la fibre ne permet pas toujours d'obtenir une indication sur la nature du colorant. Cela arrive en particulier avec les papiers bon marché et les cartons qui contiennent beaucoup de pâte de bois mécanique : celle-ci prend une couleur brun foncé avec les alcalis concentrés.

Mesure de la coloration. — L'auteur préconise l'emploi du tintomètre et montre son application dans le cas suivant. Trois espèces de pâte au sulfite ont été examinées et on a fait avec elles de petites feuilles de papier de trois espèces :

1° Feuilles de papier avec la pâte primitive non blanchie.

2° Feuilles avec la pâte blanchie avec 10 p. 100 de chlorure de chaux.

3° Feuilles avec la pâte blanchie avec 18 p. 100 de chlorure et de chaux.

L'analyse de la couleur est donnée dans le tableau suivant :

MATIÈRE examinée	VERRES TYPES EMPLOYÉS			COULEUR VISUELLE		
	Rouge	Jaune	Bleu	Brun	Orange	Jaune
Pâte primitive.						
Échant. . 1	1,6	1,65	0,76	0,76	0,84	0,05
— . . 2	1,3	1,4	0,70	0,70	0,60	0,10
						Rouge
— . . 3	1,55	1,5	0,95	0,95	0,55	0,05
Pâte blanchie à 10 p. 100.						Jaune
Échant. . 1	0,17	0,60	»	»	0,17	0,43
— . . 2	0,15	0,58	»	»	0,15	0,43
— . . 3	0,26	0,70	»	»	0,26	0,44
Pâte blanchie à 18 p. 100.					Vert	
Échant. . 1	»	0,26	0,01	»	0,01	0,25
— . . 2	»	0,30	»	»	»	0,30
— . . 3	»	0,32	»	»	»	0,32

Ces résultats sont intéressants et instructifs, car ils montrent l'élimination graduelle des constituants non fibreux de la pâte et les changements exacts de coloration, dus aux proportions variables de chlorure de chaux. Les phases de la coloration sont représentées par des combinaisons des verres types employés. Dans la pâte primitive ce sont les combinaisons du rouge, du jaune et du bleu. Dans la pâte blanchie il n'y a que du rouge et du jaune, et dans le produit final seulement des traces de jaune.

R.

FIBRES TEXTILES

FIBRES ANIMALES (Pouvoir réducteur des), par M. **G. ULRICH** (*Zeits. phys. Chem.*, 1908, p. 25).

Quand on mordance la laine au bichromate de po-

tassium et l'acide sulfurique, il se fixe sur la fibre des composés de l'acide chromique et de l'oxyde de chrome de couleur plus ou moins brune. Si l'on augmente la proportion d'acide sulfurique, les corps fixés ont une nuance plus verte et sont plus riches en composés de l'oxyde de chrome. La réduction est produite par les produits qui se forment par suite de l'hydrolyse croissante de la substance de la fibre sous l'action de l'acide.

Dans la pratique, on emploie les acides formique et lactique, dans le but d'accélérer la réduction. Des essais sur l'action combinée de l'acide formique et de l'acide chromique ont montré qu'on obtient une vitesse de la réaction passablement élevée, seulement si la concentration en acide formique est considérable : par exemple avec cinq cents molécules d'acide formique pour une molécule d'acide chromique, la réaction n'est pas complète après une ébullition d'une heure. Des essais effectués en présence de laine ont montré que l'acide formique n'a qu'une faible influence sur le phénomène de réduction : la transformation de l'acide chromique en composés de l'oxyde de chrome est produite, en présence de laine, par les produits que la fibre forme par hydrolyse. Le rôle joué par l'acide formique dans le mordançage consiste à accélérer l'absorption des composés du chrome par la fibre.

R.

LAINE (Traitement de la), des tissus de laine et des tissus mixtes par des agents oxydants, par M. **H. KAMMERER**.

Le but du traitement est de rendre la laine irrétrécissable et d'augmenter son affinité pour les matières colorantes. Jusqu'à présent on soumettait la laine, pour atteindre ce but, à l'action d'une solution aqueuse de chlore. On a aussi proposé les permanganates, mais en employant le permanganate de potassium seul, la laine se trouve attaquée par l'alcali mis en liberté. On peut plus ou moins remédier à cet inconvénient par l'addition de sulfate de magnésium : la laine devient brune par suite de la fixation d'hydrate de peroxyde de manganèse, et l'on n'utilise que les trois cinquièmes de l'oxygène actif du permanganate. Pour éliminer le peroxyde de manganèse, il faut un traitement supplémentaire au bisulfite ou à l'acide sulfureux.

Le traitement proposé consiste à employer le permanganate en présence d'une quantité d'acide suffisante pour empêcher la formation de l'hydrate de peroxyde (solution à 10 p. 100 d'acide sulfurique). De cette manière, il suffit d'une opération unique, et tout l'oxygène actif se trouve utilisé. Les avantages de ce procédé sur celui du chlore sont les suivants :

1° L'agent oxydant ne saurait nuire à la santé des ouvriers ;

2° L'action du permanganate étant plus régulière que celle du chlore, on est sûr d'avoir en teinture des nuances plus égales ;

3° Le toucher de la laine est meilleur que celui que donne le traitement au chlore (*Engl. Pat.* n° 5512, 1907.)

R.

JAUNE MÉTANILE (Le) comme indicateur, par M. **E. LINDER** (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1908, p. 485).

Le papier à filtrer, préparé au jaune métanile, devient violet comme on le sait aux vapeurs acides, quand il est sec. Mais si on l'humecte avec de l'eau, la couleur devient jaune et retourne au violet par le séchage. Cette réaction est applicable pour déceler des gaz comme l'acide carbonique, le chlore, l'hydrogène sulfuré ou l'acide acétique, le papier sec jaune passant au violet s'il y a une trace d'acide minéral en présence. Les différents acides minéraux donnent des résultats légèrement différents. D'après l'auteur, quand le jaune de métanile (sel de sodium) réagit en solution aqueuse avec un sel minéral, l'acide amino-sulfonique mis en liberté est jaune, et les produits violets sont des composés de ce dernier avec l'acide minéral, composés qui sont plus ou moins dissociés suivant la concentration de l'acide minéral, la coloration violet foncé correspondant à l'absence de l'eau.

R.

HYDROSULFITE-FORMALDÉHYDE (Analyse de l'), par M. **W. GREAVES** (*J. Soc. Dyers and Colour.*, 1908, p. 105).

Seyewetz et Bloch ont proposé, en 1905, de doser l'hydrosulfite et le sulfoxylate-formaldéhyde en les faisant réagir sur une solution ammoniacale d'oxyde d'argent : l'argent précipité est recueilli et pesé. Les résultats obtenus par cette méthode varient de 84,42 à 84,46 p. 100 de $NaHSO^2\ CH_2O + 2H^2O$ pour l'hydrosulfite NF concentré. Baumann, Thesmar et Frossard se servent d'une solution ammoniacale de cuivre, mais le procédé n'est applicable qu'à l'hydrosulfite de soude et non aux composés de la formaldéhyde. L'auteur emploie la méthode gazométrique, et pour cela il se sert du procédé de combustion à l'acide chromique de Cross, l'acide carbonique dégagé étant recueilli dans un nitromètre de Lunge. Le tube intérieur d'un flacon de Lunge renferme 5 centimètres cubes d'une solution saturée d'acide chromique. La partie du flacon qui entoure le tube reçoit 10 centimètres cubes d'une solution d'hydrosulfite-formaldéhyde, renfermant 1 gramme dans 100 centimètres cubes. Le flacon est réuni comme d'habitude au tube latéral du nitromètre : la branche graduée est complètement remplie de mercure, et la communication étant établie avec le flacon, il se produit un vide de quelques centimètres. On incline le flacon et le mélange d'acide chromique et d'hydrosulfite ainsi formé est chauffé doucement jusqu'à l'ébullition. L'appareil est refroidi, en le plongeant dans l'eau froide, et au bout d'une heure le mercure a pris son niveau et on fait les corrections habituelles.

Une analyse d'hydrosulfite NF concentré donna 16,48 p. 100 de formaldéhyde. Le sulfoxylate renfermé dans ce corps fut évalué par la méthode de Knecht pour le dosage de l'hydrosulfite de sodium, au moyen du bleu méthylène et du chlorure de titane. L'analyse donna 48,38 p. 100 de sulfoxylate de sodium, SO^2NaH.

R.

INDANTHRÈNE (Sur les couleurs d'), par M. **R. BOHN** (*Zeits. Angew. Chem.*, 1908, p. 2011).

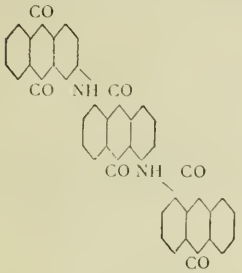
Les couleurs d'*indanthrène*, qui tirent leur nom du premier représentant de la classe, de l'*indanthrène* découvert par l'auteur en 1901, sont, comme l'indigo, des couleurs pour cuve, mais se distinguent de celui-ci par une solidité inconnue jusqu'à ce jour. Les nouveaux colorants donnent avec l'hydrosulfite alcalin des cuves de couleur caractéristique, qui teignent directement les fibres végétales. Les dérivés de l'anthraquinone donnent, il est vrai, des cuves, mais celles-ci n'ont aucune affinité pour la fibre, de sorte qu'il semble nécessaire, qu'au moins deux noyaux d'anthraquinone, renfermant au moins un groupe cétonique dans chaque noyau, soient liés l'un à l'autre, pour déterminer le caractère de matière colorante. Des exemples instructifs sont donnés

par le *pyranthrène*, noyau cétonique sans azote, découvert par Scholl, et par l'*anthraflavone* d'Isler,

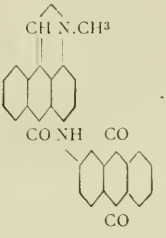
(Pyranthrène).

(Anthraflavone).

ainsi que par le *cyclanthrène* dû aussi à Isler, et le *rouge algol* trouvé par Tomaschewski, qui appartiennent au groupe de l'anthraquinonylamine.

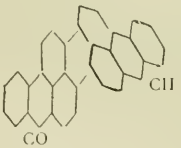


(Cyclanthrène).



(Rouge algol).

Il n'y a pas de relations entre la constitution et la coloration dans la série de l'indanthrène, car l'anthraflavone et la pyranthrène ont des nuances allant du jaune pur au jaune orange, tandis que le *violanthrène* découvert par Bally, cétone sans azote, donne des teintures violettes.



(Violanthrène).

Les colorants d'indanthrène, actuellement connus, peuvent se rapporter à cinq groupes :

1° Le premier groupe renferme les colorants du type de l'indanthrène, parmi lesquels il faut compter le bleu d'indanthrène, avec ses nombreux produits de substitution, comme les halogène, amido, oxyindanthrène, le flavanthrène (jaune d'indanthrène), le pyranthrène préparé d'abord par Scholl avec le diméthyledianthraquinonyle, le chloropyranthrène découvert par Kunz, ainsi que l'auranthrène (anthraflavone) préparé par Isler avec la méthylanthraquinone;

2° Au deuxième groupe appartiennent les colorants que Bally a préparés avec la benzanthrone : violet d'indanthrène et nitroviolanthrène (vert d'indanthrène), ainsi que l'isoviolanthrène de Wolff ;

3° Dans un troisième groupe, on peut ranger les cyclanthrènes obtenus par Isler (bordeaux et rouge d'indanthrène de Kacer), qui sont des dianthraquinonylediamido-anthraquinones. Ces composés formés de trois noyaux d'anthraquinone ne renferment pas de noyau intermédiaire fermé, comme les deux premiers groupes, et sont néanmoins d'excellents colorants ;

4° Les colorants du quatrième groupe, dont le principal représentant est le rouge algol, renferment un noyau de pyridon. Ce sont des colorants intéressants, généralement rouges ;

5° Dans le cinquième groupe se trouvent des colorants de constitution non encore déterminée, tels que les colorants préparés par Bohn, le mélanthrène (gris d'indanthrène), le fuscanthrène (marron d'indanthrène), les colorants préparés par Isler, (brun et olive d'indanthrène), et enfin les couleurs de Kacer (orange et cuivre d'indanthrène), obtenues par une intéressante condensation de l'amido et de la diamidoanthraquinone par $POCl^3$.

Beaucoup des colorants de ces cinq groupes ont été obtenus par des méthodes s'écartant de l'ordinaire. Ainsi, le flavanthrène a été préparé en oxydant la 2-aminoanthraquinone par le pentachlorure d'antimoine dans la nitrobenzine bouillante ; l'indanthrène, en condensant l'*o*-bromamidoanthraquinone avec elle-même, dans la naphtaline bouillante en présence de poudre de cuivre (Kugel), et la chlorindanthrène en faisant bouillir l'indanthrène avec de l'eau régale.

La constitution de l'*indanthrène* a été établie par Scholl, comme celle d'une dianthraquinone-dihydroazine. Oxydé par le chlore ou l'acide chromique, il donne l'azine correspondante, qui, contrairement à l'indanthrène, n'a qu'une faible coloration verte. Avec les réducteurs, l'azine se transforme presque instantanément en indanthrène. La lumière solaire produit rapidement la formation d'indanthrène, sur les tissus teints en dianthraquinonazine, surtout si on la concentre avec une lentille.

Les colorants d'indanthrène s'appliquent industriellement par teinture ou par impression, sur les tissus les plus fins et les plus chers, comme sur les plus communs. L'application pratique a présenté les plus grandes difficultés, comme ce fut le cas pour les colorants au soufre.

Pour préparer la cuve des colorants d'indanthrène, on emploie avec succès l'hydrosulfite de soude, $S^2O^4Na^2$, qui se trouve dans le commerce à l'état de grande pureté : sans ce corps, l'emploi de ces couleurs eût été presque impossible. Au Japon, on emploie encore la cuve au sel d'étain et au sulfate ferreux, qui permet de préparer de très belles étoffes.

La laine peut être teinte en cuve avec les colorants d'indanthrène, mais la fibre est attaquée par la forte alcalinité de la cuve. L'auteur est arrivé à préparer un sulfodérivé du bleu d'indanthrène, qui teint la laine sur bain acide en belles nuances solides.

Les couleurs d'indanthrène servent aussi comme pigments, car elles constituent des poudres brillamment colorées, qui sont insolubles dans tous les dissolvants qui se rencontrent dans la pratique. Le bleu d'indanthrène, par exemple, remplace parfaitement l'outremer pour le bleutage des tissus de coton et de laine, pour la fabrication des papiers bleus fins, qui doivent être inattaquables par la lumière et les acides. L'indanthrène convient aussi parfaitement pour bleuter le sucre et les bonbons, car même, à fortes doses, d'après Ehrlich, il n'est pas nocif.

L'auteur insiste sur ce point, que les colorants artificiels, et spécialement ceux de la série de l'indanthrène et de l'alizarine, dépassent de beaucoup en solidité les colorants naturels. On s'efforce, de plus en plus, dans l'industrie des matières colorantes, à livrer des produits toujours plus parfaits au point de vue de la solidité au

lavage et à la lumière. Les tissus pour l'armée et la marine doivent satisfaire aux conditions les plus sévères de durée et de solidité. Dans la plupart des marines, on a introduit les colorants bleus d'indanthrène, pour les cols de marins ; pour les uniformes des troupes coloniales, on emploie aussi des couleurs d'indanthrène pour la nuance khaki.

P.

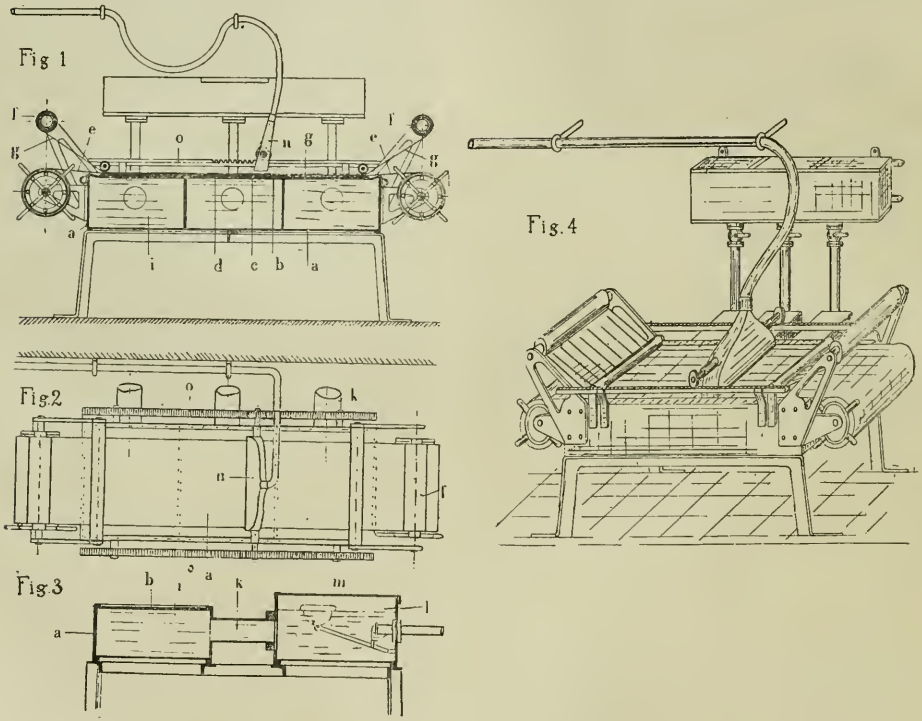
REVUE DES BREVETS

IMPRESSION. — **Appareil de teinture pour le traitement du fil et des étoffes et pour l'impression sur chaîne et sur tissus, sous l'influence du vide et de la pression atmosphérique** *O. Albert*] (B. F. 382120, 6 juin-28 déc. 1907).

L'appareil se compose du bac *a* divisé en un nombre quelconque de compartiments, et au-dessus duquel se trouve disposé un tamis métallique *b*. Sur ce dernier passe un feutre *c*, sur lequel sont posés les modèles, patrons ou dessins à imprimer ou à donner au fil ou à l'étoffe.

On place sur le patron *d* l'étoffe préalablement montée qui doit être teinte ou imprimée.

Un entraîneur *g* partant du rouleau *f*, passe sur l'étoffe préalablement montée. Le bain *i* est maintenu constant dans le bac *a* par ce fait qu'il communique par le tuyau *k* avec un autre récipient *l*, comme représenté figure 3. L'arrivée dans le récipient *l* est réglée de la manière connue par une soupape à flotteur *m*. L'impression est effectuée à l'aide du vide par ce fait qu'un appareil à vide de construction convenable *n* ou la fente aspiratrice de l'appareil est guidée sur l'étoffe entraînée et aspire le bain. L'appareil à vide ou aspirateur peut être guidé avantageusement sur deux rails o dans le sens longitudinal de l'étoffe à teindre lorsqu'on veut effectuer l'aspiration mécaniquement.



Appareil à teindre.
Fig. 1, coupe; fig. 2, plan; fig. 3, coupe; fig. 4, vue d'ensemble.

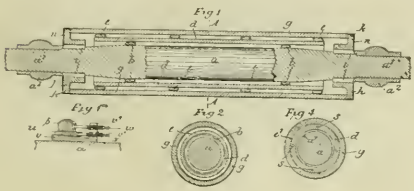
Pour réaliser mécaniquement le procédé de teinture, on procède par ce fait que le bac, divisé en plusieurs parties, est rempli de liquide, ce bac comportant une cloison intermédiaire en contact avec le feutre et limitant chaque bac de manière à permettre d'employer différents bains. Le bain touche le feutre et est maintenu constant par la soupape à flotteur *m* dans le vase communiquant. Après que les patrons, modèles, etc., ont été appliqués, on fait passer lentement la matière à teindre sur la table formée par les patrons et le feutre. On amène ensuite l'appareil aspirateur au

dessus du transporteur depuis le commencement de la table jusqu'à la fin, en aspirant ainsi à une grande vitesse le bain à travers le feutre, les modèles et l'étoffe. Afin que les contours ne se mêlent pas, un entraîneur passe sur l'étoffe.

La fixation se fait de la manière habituelle.

Perfectionnements aux cylindres pour l'impression, le gaufrage, le calandrage et opérations semblables, nécessitant la pression de rouleaux [*W. Lorz*] (B. F. 381632, 7 sept. 1907-16 janvier 1908).

Dans la construction représentée par les figures 1 et 2, sur un axe ou arbre *a* dont les extrémités a^1 dépassent celles du cylindre qu'il doit supporter et forment les tourillons de celui-ci, sont assujettis deux colliers *b*, à surface extérieure convexe, qui sont situés sur l'arbre en des points à distance égale de son centre et séparés l'un de l'autre par une distance égale à environ la moitié de la longueur de la surface de travail du cylindre qui doit être supporté. Ces colliers forment les surfaces de support d'un tube *d* qui s'adapte exactement sur eux et est assujetti dans une position médiane entre les extrémités de l'arbre. La longueur effective du tube est d'environ les trois quarts de la longueur du cylindre de travail. Sur le tube *d* sont fixés quatre colliers *e*, ayant des faces de support externes convexes pour le



Rouleau pour impression.
Fig. 1, coupe longitudinale; fig. 2, coupe transversale AA. Fig. 1a, vue de détail d'une construction modifiée.

tube externe *g* qui constitue le cylindre de travail, dont les extrémités dépassent les colliers extérieurs *e* d'environ un huitième de sa longueur. Les colliers *e* sont placés au point où le tube *d* recevrait, par l'intermédiaire des colliers, une quantité égale de flexion résultant d'une charge distribuée également le long de la surface du cylindre de travail. Dans ce but les colliers ou supports *e* peuvent être disposés à distance égale l'un de l'autre comme il est représenté, mais les deux qui se trouvent aux extrémités plus près des supports *b* sur l'arbre *a* que les deux internes, à cause du fait que les parties extrêmes du tube *d*, au delà des supports externes *b*, sont de la nature de poutres supportées seulement à une extrémité, tandis que la partie intermédiaire du tube *d* entre les supports *b* est de la nature d'une poutre supportée aux deux extrémités.

PARTIE COMMERCIALE

FUSION DE LA SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE ET DE LA FABRIQUE BALOISE DE PRODUITS CHIMIQUES.

Le mouvement de concentration des capitaux, qui s'observe depuis quelques années en Suisse dans l'industrie comme dans la banque du pays, vient de faire un nouveau progrès. Des cinq grandes entreprises de produits chimiques existant à Bâle, qui est en Suisse le siège de cette industrie, deux ont tout récemment fusionné : ce sont la « Société pour l'industrie chimique » (Gesellschaft für chemische Industrie) et la Fabrique bâloise de produits chimiques (Basler Chemische Fabrik).

La première de ces entreprises remonte à 1864, elle fut transformée en 1884 en société anonyme au capital de 2 250.000 francs, porté depuis par augmentations successives à 4.500.000 francs. Le dividende moyen des actions a été de 12 p. 100. Le capital-obligations se monte à 2 millions de francs portant intérêt à 4 p. 100. Outillée surtout, comme d'ailleurs la plupart des fabriques bâloises de produits chimiques, pour la préparation des couleurs d'aniline, cette Société exploite, outre son établissement principal, à Bâle, une usine à Saint-Fons, près de Lyon, et a pris une participation importante dans la fabrique de Pabiacine, en Pologne russe.

La « Fabrique bâloise de produits chimiques » a été fondée en 1898 : son capital était jusqu'à ces derniers temps de 1.500.000 francs, rétribué en moyenne à raison de 6,3 p. 100 : elle avait décidé au mois de mars dernier de l'élever à 5 millions de francs, en vue de l'équipement d'une nouvelle usine à force hydraulique acquise à Monthey (Valais), et destinée à la production de l'indigo synthétique.

La fusion des deux sociétés s'est opérée par l'absorption de la seconde dans la première. Les 1.500 actions anciennes (de 1.000 fr.) complètement libérées de la Fabrique bâloise de produits chimiques (non cotées en Bourse) seront échangées dans la proportion de 5 à 3 contre 900 actions nouvelles complètement libérées de la Société pour l'industrie chimique, qui sont aujourd'hui cotées 2.100 francs. Les 3.500 nouvelles actions de la Fabrique bâloise de produits chimiques libérées de 400 francs seront, après un versement de 300 fr. par action, échangées dans la même proportion de 5 à 3 contre 2.100 actions nouvelles, libérées de 50 p. 100 de la Société pour l'industrie chimique ayant droit au dividende 1er juillet 1910 et percevant jusqu'à cette date un intérêt de 5 p. 100 sur les versements faits.

Ainsi réorganisée au capital de 7.500.000 francs, la Société pour l'industrie chimique va être l'entreprise la plus importante de ce genre en Suisse et contribuera sans doute à maintenir le niveau des ventes des couleurs d'aniline et de produits pharmaceutiques à l'étranger, qui ont progressé ainsi depuis dix ans :

	Couleurs d'aniline	Produits pharmaceutiques
	—	—
	En francs	
1897	17.542.000	3.789.000
1907	22.486.000	6.894.000

La Société va se livrer, d'autre part, à la fabrication de l'indigo artificiel, qui est, comme on le sait, l'objet d'une demande croissante ; elle espère pouvoir en produire synthétiquement 600.000 kilogrammes par an à l'usine de Monthey, soit le dixième environ de la consommation mondiale actuelle. (Maurice de Coppet. *Consul de France.*)

L'INDUSTRIE DU CAMPHRE EN CHINE

Le Consul des Etats-Unis à Foochow fournit les renseignements suivants sur l'industrie du camphre dans la province chinoise de sa résidence.

Dans la partie Nord de la province Fuhkien on rencontre dans les épaisses forêts de nombreux camphriers dont certains sont vieux de plus de mille ans. Primitivement, les indigènes ignoraient la façon d'obtenir le camphre et de fabriquer l'huile de camphre. Dans ces dernières années, ils ont pris connaissance des méthodes nécessaires et reconnu le côté lucratif d'un trafic sur ces produits.

La quantité moyenne du camphre acheté et expédié de Kien-Ning à Foochow, chaque année, par les marchands étrangers et chinois s'élève à environ 7.000 ou 8.000 piculs de 60 kilogrammes (soit 420 à 480.000 kilogrammes) ; celle de l'huile de camphre atteint environ 20.000 piculs, c'est-à-dire, 1.200.000 kilogrammes.

Dans la 31e et 32e année de Kuan-hsu, les marchands de camphre faisaient des bénéfices importants ; le prix du camphre était, en effet, de 140 dollars le picul, soit environ 12 francs le kilogramme et celui de l'huile de camphre de 60 dollars le picul (5 francs le kilogramme) ; mais dans la 33e année (l'année dernière le prix du camphre a subitement tombé à 80 dollars le picul (6 fr. 75 le kilogramme) et celui de l'huile de camphre à 30 dollars le picul (2 fr. 50 le kilogramme). Les marchands ont tous subi des pertes considérables.

Manufacture d'indiennes (Bessellièvre Fils et Ce, à Rouen.

Bien que normande par son siège d'exploitation, cette affaire se rattache à la région des Vosges, par ses principaux actionnaires industriels de cette région.

La Société a tenu son assemblée le 29 octobre 1908 pour rendre compte des résultats du premier exercice social depuis la transformation en société en commandite, exercice qui portait sur une durée de 18 mois.

Avec un capital de 1.550.000 francs, elle a réalisé pendant cette période un chiffre d'affaires de 8.235.132 fr. et un bénéfice de 326.894 francs.

Elle distribue un dividende de 7 et demi p. 100, soit 375 francs par action de 5.000 francs. Les répartitions aux actionnaires, à la gérance et au personnel absorbent 172.475 fr. 40 et le reste des bénéfices a passé aux réserves et amortissements.

Ce qui donne :

Dividende 7.5 p. 100	120.000
Gérance et personnel.	52.575.40
Réserves et amortissements . . .	154.418.60
	326.894.00

Le montant du capital social étant hors de proportion avec le chiffre d'affaires réalisé, la gérance s'est fait autoriser à émettre pour 800.000 francs d'obligations 5 p. 100, coupons juin et décembre, jouissance 1er décembre prochain. Un droit de préférence à la souscription est réservé aux actionnaires.

L'affaire jouit du meilleur crédit et l'émission paraît assurée d'un accueil favorable de la part des capitalistes.

BIBLIOGRAPHIE

Lehrbuch der chemischen Technologie der gespinstfasern, von Dr Georg. von Georgievics. IIe Partie : Gespinstfasern, wäscherei, bleicherei, färberei, druckeres, appretur : 2e édition revue par le professeur Gustav. Ulrich. 1 vol. de 407 pages 13,5 × 23,5. Prix : 12 fr. 50. Franz Deuticke, libraire à Leipzig et Wien.

Dans cette deuxième édition de la deuxième partie de l'ouvrage bien connu de M. Georgievics, le premier chapitre (p. 3 à 74) traite des *fibres textiles* ; le deuxième (p. 75 à 132) du *lavage*, du *blanchiment* et de la *carbonisation* ; le troisième (p. 133 à 172) des mordants et de leur fixation ; le quatrième (p. 173 à 304) des *couleurs* et de leur *application* avec un paragraphe consacré à la *colorimétrie*, à la *réaction des couleurs sur la fibre*, etc. Le chapitre V s'occupe de l'impression (pp. 304 à 380) et le chapitre VI et dernier des apprêts (p. 381 à 399).

The Methods of textile Chemistry, being the syllabus of a lecture course adapted for use in textile laboratories. By Frederic Dannerth, Ph. D., Consulting Industrial Chemist (formerly of the Department of Chemistry and Dyeing Philadelphia Textile School). — 1 vol. de VIII — 164 pages. Prix : 10 fr. 50. New York. John Wiley and sons. London : Chapman & Hall, limited. 1908.

La première partie de cet ouvrage (p. 8 à 36) contient les réactions des fibres textiles et la recherche des différents corps qui peuvent exister dans les fibres (huiles, mordants, etc.). La deuxième partie est consacrée à l'analyse quantitative des fibres textiles, la détermination de leur humidité, de leur densité, etc.

Dans la troisième partie, l'auteur traite des matières employées dans les différents traitements que subissent les fibres textiles : blanchiment, teinture en rouge et en noir, de la mercerisation et de la carbonisation.

L'aéromètrie, le titre des fils, forme un appendice de trois pages (123 à 126) à la troisième partie.

La quatrième et dernière partie comprend un glossaire relatif aux termes employés pour la laine, le coton et la soie.

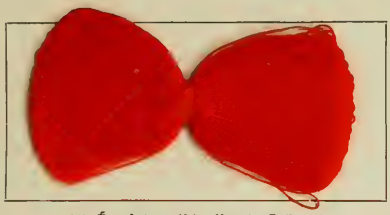
Un index détaillé termine cet utile et intéressant ouvrage, qui, sous un petit volume, contient un grand nombre de renseignements.

Ce numéro a été remis à la poste, à Tours, le Jeudi 31 décembre, à 7 heures du soir.

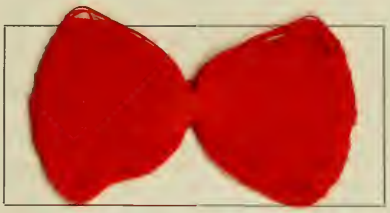
Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre

Tours. — Impr. E. Arrault et Cie.

Revue Générale des Matières Colorantes.

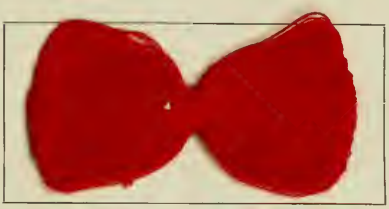


4% **Écarlate solide directe G** (brev.)

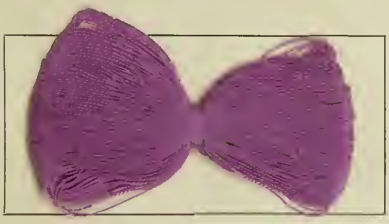


4% **Écarlate solide directe R** (brev.)

4% **Écarlate solide directe B** (brev.)



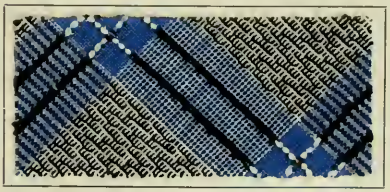
4% **Écarlate solide directe 3 B** (brev.)



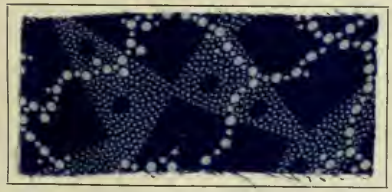
0,6% **Violet Ciba R** (brev.)

3% **Violet Ciba B** (brev.)

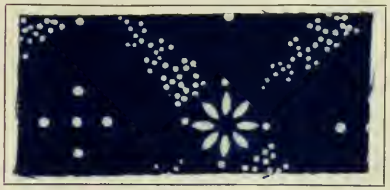
4% **Indigo Pyrogène C L**



0,8% **Bleu Ciba 2 B** (brev.)
6,5% **Noir Thiophénol T extra N V**



4,5% **Bleu Ciba 2 B** (brev.)
rongé au chlorate-prussiate



Réserve sous **Bleu Ciba 2 B** (brev.)
2 grs par litre — Cuve à champagne

Société pour l'Industrie Chimique à Bâle.

USINE-SUCCURSALE À ST. FONS PRÈS LYON.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DE LEURS APPLICATIONS AUX TEXTILES

13e Année — N° 146. — Tome XIII — 1er Février 1909

ÉTUDE SUR LES ALTÉRATIONS DES TISSUS DE SOIERIE CHARGÉS

Par **M. P. SISLEY.**

La charge de la soie a pour but, non seulement d'augmenter le poids de la fibre, mais surtout de grossir le diamètre du fil de soie, afin d'obtenir au tissage des étoffes d'apparence riche, à prix réduit.

Les charges végétales au tannin qui ont été employées pour cet usage, répondent parfaitement au but poursuivi, car elles augmentent considérablement le volume de la soie, sans altérer sa solidité ou son élasticité. Malheureusement, il est impossible d'obtenir, par ce procédé, des charges élevées sur la soie décreusée et on ne peut l'appliquer aux blancs et aux couleurs claires, c'est pourquoi on a eu recours aux charges métalliques qui conservent, à la fibre, toutes ses qualités, d'apparence et lui communiquent même certaines qualités, que l'on ne peut pas obtenir avec la soie sans charge.

Les charges métalliques appliquées à la soie, furent d'abord peu élevées, mais à mesure que les progrès de l'industrie permirent d'obtenir des rendements plus forts, on créa des tissus de plus en plus chargés.

Cette situation, en permettant de livrer à la consommation des tissus à prix réduits, n'a pas été sans faciliter, dans une large mesure, la démocratisation de l'étoffe de soie.

Malheureusement l'emploi des charges métalliques exagérées, a occasionné, d'autre part, de nombreux déboires. Des tissus, qui, en sortant de la fabrication, possédaient une solidité normale, dans de trop nombreuses conditions, perdaient leur résistance et quelquefois, se fusaient complètement.

On ne saurait nier que ces accidents n'aient, dans une certaine mesure, jeté la défaveur sur certains tissus de soierie.

Pour remédier à cet état de choses, on chercha à réduire le quantum des charges pouvant être employées.

En 1896, l'Association zurichoise pour l'industrie de la soie envoyait à la Chambre de commerce de Créfeld, une note sur les charges élevées employées dans la teinture en couleurs des tissus de soie et demandait un échange de vues à ce sujet.

Les pourparlers engagés aboutirent, le 26 avril 1897, à une convention, par laquelle les teinturiers et les fabricants suisses et allemands, s'engageaient à ne pas charger les tissus de soierie couleurs à plus de 20 à 30 p. 100, pour la chaîne, et 60 à 80 p. 100, pour la trame.

Cette convention ne devait pas rester longtemps en vigueur, car elle fut résiliée par Créfeld à la fin de 1899 et cessa officiellement à Zurich en 1904.

D'autre part, l'Association sericicole du Piémont, émue par les dangers des charges exagérées, convoqua un congrès qui se tint à Turin le 4 septembre 1905, lequel avait pour but, de chercher à déterminer les caractères des tissus de soie pure et les moyens propres à garantir la consommation contre les falsifications de la soie.

Le congrès reconnut, qu'avec les exigences actuelles du commerce il était impossible de renoncer à la fabrication des tissus de soierie chargés, mais qu'il était désirable de mettre le consommateur à même de reconnaître les tissus de soie pure.

Récemment, les teinturiers suisses et allemands s'entendirent pour refuser collectivement, à leurs clients, toute garantie concernant la conservation des étoffes fabriquées avec des soies chargées.

Ces diverses manifestations montrent tout l'intérêt qui s'attache à cette question ; je ne crois cependant pas qu'une solution du problème puisse être trouvée dans une réglementation internationale quelconque.

La question n'est, du reste, pas nouvelle. Le roi Charles Ier d'Angleterre fut obligé lui-même de retirer un édit qu'il avait lancé, en 1638, pour empêcher les surcharges des tissus de soierie à l'apprêt (1).

La charge de la soie est actuellement une nécessité, car les tissus créés, avec de la soie chargée, lorsque la charge n'est pas exagérée, présentent toutes les qualités qu'on est en droit de leur demander, vu leur prix peu élevé; et tous les intéressés s'accordent à reconnaître que le seul reproche que l'on puisse faire, à ces tissus, est leur altérabilité.

Les efforts faits par les diverses collectivités pour résoudre cette question, procédaient des meilleures intentions, mais la limitation par chacun

des risques à courir ne tranche nullement la question qui, à mon avis, ne pouvait trouver sa solution que par l'étude scientifique des phénomènes d'altération des soieries chargées devant conduire à la recherche de méthodes permettant d'obtenir des charges inoffensives, ne donnant plus lieu aux phénomènes d'altération que l'on constatait, trop souvent, avec les charges usuelles.

C'est à cette solution que j'ai consacré près de dix années de recherches, et le présent travail est le résumé de mes études et l'exposé des résultats obtenus.

Influence de la charge sur la ténacité et l'élasticité de la soie. — Une opinion, répandue dans le public, est que la charge de la soie diminue considérablement sa résistance initiale; cette opinion n'est pas justifiée.

Gnehm et Bänziger (2), à qui l'on doit les premières recherches expérimentales sur cette question, ont montré l'influence des différentes phases de la charge en couleurs sur la ténacité et l'élasticité de la soie. Leurs conclusions sont que, sous l'influence de la charge, la ténacité de la soie ne varie pas sensiblement, mais que l'élasticité diminue avec l'accroissement de la charge. C'est ainsi que la ténacité d'un organsin 30-50 p. 100 ne diffère pas de ce qu'elle était primitivement, et la ténacité d'une trame chargée 100 p. 100 s'abaisse de 134 à 110 grammes seulement, alors que l'élasticité passe pour la trame de 21,3 à 14,6.

Ces expériences ont été confirmées par Gianoli (3) et le résultat de mes essais personnels s'accorde parfaitement avec ceux de Gnehm.

Par la charge, la soie perd peu de sa ténacité et même certaines charges en noir, augmentent quelquefois très légèrement la ténacité initiale de la fibre, mais l'élasticité diminue considérablement, surtout dans les charges élevées.

Le tableau suivant montre très nettement les résultats obtenus.

EXPÉRIENCE I.

	Moyenne de 20 essais exécutés sur des bandes de taffetas renfermant 112 fils de trame cuite Japon 40-42 deniers.	
	Ténacité en kilogr.	Coefficient d'allongement à la rupture
	—	—
Soie sans charge	17,5	21 p. 100
Soie chargée poids pour poids au silicophosphate d'étain	17,5	20 p. 100
Soie chargée 30 40	17,5	19 —
— 50 60	17,8	18 —
— 70 80	17,9	15 —
— 80 100	18 »	8 —
— 150 0 0	17,2	4 —
Soie noire chargée 150 0 0	18 »	4,5 —

Dans toutes mes expériences j'ai substitué à l'essai au sérimètre, qui est très incertain, l'essai au dynamomètre sur des bandes de tissus fabriqués avec les fibres teintes et chargées. En faisant 20 essais sur des bandes de 2 centimètres et demi à 5 centimètres, on obtient des nombres très exacts donnant la résistance à la rupture de 2.000 à 6.000 fils suivant la réduction du tissu. Ces nombres montrent assez le peu de confiance que l'on peut avoir dans les essais au sérimètre, qui ne peuvent donner que des résultats très grossiers.

L'instrument qui convient le mieux à ces mesures est le dynamomètre de Testenoire, lequel est adopté dans la plupart des établissements de conditionnement.

C'est à cause de cette perte d'élasticité que l'on ne peut employer de grosses charges sur les organsins destinés à faire la chaîne des tissus, l'élasticité étant une condition nécessaire à la bonne marche au métier.

Si la charge de la soie n'avait d'autre action que de diminuer, dans une certaine mesure, l'élasticité de la fibre, cela n'aurait pas d'inconvénients graves, au moins, dans la plupart des cas, mais comme je l'ai déjà dit, les tissus chargés perdent, dans certaines conditions, leur résistance initiale; ce sont les causes de cette altération que je veux étudier.

Altérations d'ordre physique. — La charge des soies couleurs est un silicophosphate d'étain ou d'étain et d'alumine qui se fixe sur la fibre et l'enveloppe d'une gaine dont l'aspect physique et la composition chimique se rapprochent d'un émail.

Cette substance ne possède pas un coefficient de dilatation identique à celui de la soie, et l'on peut supposer que, sous l'influence de variations de température, il peut se produire des phénomènes de rupture de cette enveloppe minérale, ce qui provoquerait la désagrégation des fibrilles de soie par suite d'un phénomène purement mécanique.

On sait aussi que les verres et les émaux peuvent à la longue subir des changements d'état moléculaire qui en modifient l'aspect, en passant de l'état amorphe à l'état cristallin, c'est ce phénomène qu'on appelle la dévitrification. Il se pourrait que la charge de la soie dans certaines conditions subisse des altérations du même ordre. M. O. Meister (4), dans un travail sur lequel j'aurai à revenir, signale cette autre hypothèse.

Je ne serais pas éloigné de croire que la perte de ténacité et d'élasticité que l'on observe avec les tissus fortement chargés que l'on soumet à des températures élevées à l'apprêt, soit due à une cause de cet ordre.

Cependant, dans certains cas, il faut tenir compte aussi d'un phénomène de déshydratation de la charge de la soie qui peut être facilement mis en évidence.

En chauffant à 120°, à l'étuve, pendant dix minutes, un tissu de soie fortement chargé, on constate que le tissu, en même temps qu'il s'est desséché, a perdu la presque totalité de sa résistance. En exposant à l'air le tissu, on constate que, en même temps qu'il reprend son eau hygrométrique, sa résistance augmente, pour revenir à ce qu'elle était avant dessiccation au bout d'une heure environ.

Ce phénomène est lié à la dessiccation du tissu et on obtient le même résultat en desséchant le tissu dans le vide, au-dessus de l'anhydride phosphorique.

Si la température de 120° est maintenue long-

temps, le tissu perd définitivement sa résistance : il en est de même si la température s'élève à 180° pendant quelques minutes.

Les essais dynamométriques suivants démontrent ces faits :

Exemple II. — Tissus employés : Taffetas cuit rose, trame Japon 44 deniers chargée 90 p. 100, réduction 35 fils au centimètre.

Taffetas noir trame chargée 150 p. 100.

	Moyenne de 5 essais sur de bandes de 2 cm. 50.	
	Ténacité en kilogr.	Allongement à la rupture
Trame rose avant chauffage	15	10,6 p. 100
— chauffée à 120°, 10 minutes (essai fait dans l'étuve même). . .	5	0 —
Trame chauffée à 120°, 10 minutes après une heure d'exposition à l'air.	15	10 —
Trame chauffée à 120°, 48 heures, essayée après 24 heures d'exposition à l'air	11	3 —
Trame noire avant chauffage. . . .	8	9,1 —
— chauffée à 120°, 10 minutes (essai fait dans l'étuve même), ne peut être essayée, fusée.	»	»
Trame chauffée à 120° après une heure d'exposition à l'air.	8	7 —

Pour étudier l'action de la chaleur sèche du cylindrage, par exemple, sur les tissus chargés, j'ai appliqué un fer chauffé, à une température déterminée, pendant un temps donné, sur des bandes de tissus. Je les ai essayées après 24 heures d'exposition à l'air.

Les expériences ont porté sur le même tissu couleur que précédemment.

Expérience III.

	Moyenne de 5 essais sur des bandes de 2 cm. 50.	
	Ténacité en kilogr.	Allongement à la rupture
Type non chauffé	15	10,6 p. 100
— chauffé 1 minute à 225°. . .	10	1 » —
— — 1 minute à 180°. . .	11	3 » —
— — 5 minutes à 180° . .	10	1,5 —
— — 2 minutes à 140°. . .	15	4 » —

Gnehm et Bänziger (2) avaient montré que l'action d'une température sèche de 40°, maintenue pendant quatre heures, n'avait pas d'action sensible. A 55-65°, pendant 49 heures, ils avaient observé sur leurs échantillons une légère perte de ténacité.

Ces altérations peuvent être attribuées à des phénomènes d'ordre physique; cependant, je ne crois pas que les altérations qui se produisent à la température ordinaire soient du même ordre. M. Meister (4), en faisant cette hypothèse, indique qu'en éliminant au moyen de l'acide fluorhydrique, la charge d'un échantillon de soierie fusé, il a pu rendre au tissu altéré la majeure partie de sa résistance; il en tire la conclusion que l'altération doit être due à des causes physiques.

Il se peut que le cas examiné par M. Meister soit un cas spécial, mais j'ai répété moi-même cette expérience sur un grand nombre d'échantillons fusés par exposition à la lumière, ou par un magasinage dans les pays chauds, et j'ai constaté que, dans tous les cas, la fibre reprenait bien un peu de son élasticité, mais qu'elle avait subi cependant une altération profonde qui persistait à l'opération de l'élimination de la charge.

Dans le but de rechercher si les variations de température, auxquelles peuvent être soumis les tissus chargés, par suite des changements de la température atmosphérique, pouvaient, au point de vue physique, avoir une influence sur l'altération du tissu j'ai fait l'expérience suivante.

Expérience IV. — Tissu employé : Taffetas ciel trame Japon 38 deniers chargée au silicophosphate d'étain 70 p. 100. Réduction 45 coups au centimètre.

Ce tissu a été essayé au dynamomètre, puis des bandes de 2 centimètres et demi ont été conservées à l'abri de la lumière, dans des flacons cachetés entourés de papier noir, pendant un an, du 2 février 1906 au 2 février 1907 :

1° Dans une cave, où la température a varié de 7 à 12°, température moyenne 10° ;

2° Dans une étuve où la température a été maintenue constante à 40° ;

3° Pendant six mois, à 10° et pendant six mois à 40° ;

4° Pendant un an : deux jours à 40°, deux jours à 10°.

	Moyenne de 12 essais.	
	Ténacité En kilogr.	Élasticité
Témoin avant conservation . . .	15,1	12,2 p. 100
N° 1 Conservé 1 an, à 10° . . .	14,6	12 » —
N° 2 Conservé 1 an, à 40° . . .	9,8	2,1 —
N° 3 Conservé six mois, à 10°, six mois à 40°.	11,4	3,5 —
N° 4 Conservé 1 an : 2 jours à 40°, 2 jours à 10°.	11,2	3,5 —

Comme on le voit, par la comparaison des essais 2, 3, 4, le chauffage discontinu n'a pas produit d'altération plus forte que le chauffage continu.

De toutes ces expériences, on peut tirer les conclusions suivantes : une température élevée produit sur les tissus chargés une altération très nette.

Si la température ne dépasse pas 120° pendant quelques minutes, on ne constate qu'une altération passagère, qui est due à un phénomène de déshydratation.

Sous l'influence d'une température plus élevée et longtemps maintenue, comme cela peut se produire dans la mise en presse par exemple, les tissus fortement chargés subissent une altération permanente, altération qui est due très probablement à une cause physique. Cette altération n'est sensible qu'avec les charges un peu élevées, elle devient très profonde dans le cas de très fortes charges.

Les expériences suivantes tendent à démontrer que les altérations que subissent les tissus chargés conservés à la température atmosphérique, ne sont pas dues à des causes d'ordre physique.

Altérations dues à l'action de la lumière. — Dans leur étude sur la charge des soies couleurs, Gnehm et Bänziger ont montré que, sous l'action de la lumière, les soies se fusaient très rapidement.

En huit jours d'exposition au soleil en juin, un échantillon chargé 120-150 p. 100 fut tellement altéré que l'on ne put prendre sa résistance au sérimètre. Le fait est connu depuis longtemps et cette altération se produit non seulement sur les tissus fortement chargés, mais également sur les tissus très faiblement chargés. Le docteur Meister en donne un exemple frappant déjà ancien. En 1880, à la fête du 50e jubilé du royaume de Belgique, une loge était tapissée avec de l'étoffe de soie écarlate fabriquée à Zurich, elle avait reçu la faible charge de 5 à 10 p. 100 en dessous du poids écru. En quelques jours d'exposition au soleil, la draperie tombait en loques de tous les côtés, tandis que la soie restée en magasin non exposée à la lumière était intacte.

Les expériences suivantes montrent combien cette altération est rapide.

Les tissus taffetas chargés, pris dans le commerce et des provenances les plus diverses, furent exposés à la lumière solaire directe et essayés au dynamomètre.

Expérience V.

	Moyenne de 12 essais	
	Ténacité en kilogr.	Allongement à la rupture
Taffetas blanc M C Trame 70 p. 100.	15,7	18,2 p. 100
Taffetas exposé au soleil du 30 février au 6 mars 1905.	5,2	1 » —
Taffetas rose (Suisse) Trame 95 p. 100	15 »	10,6 —
Taffetas exposé au soleil du 30 mars au 4 avril 1905 . .	7,3	1,5 —
Taffetas beige Trame 117 p. 100	13,6	7 » —
Taffetas exposé au soleil du 30 mai au 6 juin 1905 . .	7,9	0,9 —

Expérience VI. — *Essai à la lumière diffuse.* — Du taffetas blanc chaîne 50 p. 100 trame 78 p. 100 a été exposé à la lumière dans une vitrine très éclairée ne recevant pas les rayons directs du soleil, du 8 mars au 22 mai 1905, soit 76 jours.

	Moyenne de 12 essais Bandes de 2 centimètres et demi	
	Ténacité en kilogr.	Allongement à la rupture
Chaîne non exposée à la lumière	13,5	20 p. 100
Chaîne exposée à la lumière. .	3,8	1 —
Trame non exposée à la lumière	17,2	16 —
Trame exposée à la lumière .	4,2	1,8 —

L'altération est proportionnelle à l'intensité de la lumière.

Des essais avec différentes charges m'ont montré que la charge à l'hydrate stannique, l'ancienne charge X, est beaucoup plus altérable, à la lumière, que les charges actuelles au silicophosphate d'étain ou au silicophosphate d'étain et d'alumine.

Cela concorde avec les expériences de Gnehm, qui avait montré que, dans le processus de la charge, la soie était plus altérable, après la passe de bichlorure d'étain, que lorsqu'elle avait reçu l'opération du phosphatage ou du silicatage.

Sous l'influence de la lumière, en même temps qu'elle perd sa résistance, la soie blanche se colore en jaune sale et perd de son poids.

Expérience VII. — Un échantillon de un mètre de taffetas beige chaîne 70 p. 100, trame 116 p. 100, a été exposé au gros soleil du 14 juillet au 15 août 1907. Cet échantillon avait été soigneusement pesé ainsi qu'un autre mètre devant servir de témoin, lequel fut conservé à l'abri de la lumière. L'échantillon exposé à la lumière, qui était entièrement fusé, fut mis en contact avec l'échantillon témoin, pendant 48 heures, pour qu'ils prennent tous deux le même état hygrométrique et on les pesa.

La perte de poids de l'échantillon, altéré par la lumière, fut de 3,4 p. 100.

Cette altérabilité à la lumière des tissus chargés semble être proportionnelle à la quantité d'oxyde d'étain que renferme la fibre et elle se produit sur tous les tissus chargés.

Les tissus qui se sont très bien conservés à l'abri de la lumière se fusent très rapidement, si on les expose au soleil. C'est ainsi qu'un satin tramé souple chargé 90 p. 100 au phosphate stannique, qui m'avait été donné par un fabricant comme exemple d'un tissu s'étant très bien conservé (ce tissu avait 12 ans de fabrication et n'était pas sensiblement altéré), se fusa au point de se couper lorsqu'on le pliait, par une exposition de trois semaines au soleil, en juillet 1905.

L'analyse des tissus altérés par exposition au soleil, m'a permis de déceler dans tous les échantillons la présence de protoxyde d'étain en proportion notable, que l'on peut mettre en évidence en suivant la technique indiquée par Gianoli pour rechercher les protosels d'étain (action du bichlorure de mercure sur le tissu, lavage et traitement par l'hydrogène sulfuré qui transforme le calomel, fixé sur la fibre, en sulfure de mercure noir).

Le même traitement appliqué aux tissus, non exposés à la lumière, ne donnait aucune trace de réduction.

Cette expérience démontre que la lumière a pour effet de réduire l'hydrate stannique, l'oxygène ainsi libéré se porte sur la fibre et l'altère par suite d'un phénomène de combustion lente. On comprend qu'une petite quantité d'hydrate stannique, fixée sur la fibre, suffise pour provoquer l'altération de la soie sous l'influence de la lumière, car le protoxyde d'étain est capable de se réoxyder à l'air et il sert d'agent de transport de l'oxygène de l'air sur la fibre. L'hydrate stannique joue donc le rôle d'un catalyseur dans cette réaction.

Action des rayons X sur la soie chargée. — Grâce à l'obligeance de M. le docteur Bordier, de Lyon, j'ai pu examiner l'action des rayons X sur les tissus de soierie chargés.

Expérience VIII — Du taffetas rose, tramé Japon 150 p. 100, fut exposé 4 fois, à l'action énergique des rayons X évaluée à 14 à 16 unités H dans chaque exposition ayant duré 12 heures.

	Ténacité en kilogr.	Allongement a la rupture
Avant exposition	12 »	4,6
Après expositions de 12 heures .	8 »	1,5

Les rayons X provoquent donc une altération, mais cette altération ne se traduit pas par une réduction de l'hydrate stannique, et je tends à croire en raison d'autres expériences, que l'altération est de même ordre que celle provoquée par les rayons calorifiques.

Altération des tissus chargés à l'abri de la lumière. Influence de la chaleur sur cette altération — Il arrive assez fréquemment que des tissus, conservés à l'abri de la lumière, s'altèrent spontanément et se fusent en placard.

Ces accidents sont plus à redouter sur les fortes charges qu'avec les charges peu élevées et on a remarqué que les tissus conservés dans les pays tempérés, se conservent mieux que ceux expédiés dans les pays chauds.

D'autre part, si l'altération à la lumière est constante et proportionnelle à la quantité de lumière fournie et au degré de charge du tissu, il n'en est pas toujours de même des tissus conservés à l'abri de la lumière.

On a souvent observé que sur un lot assez considérable de tissus chargés de la même façon, certains tissus s'altéraient plus que d'autres. C'est ce que M. Léo Vignon dans un rapport d'expertise indiquait en disant que ces accidents se produisent d'une façon irrégulière, capricieuse, et pas toujours en raison de la quantité de charge (6).

J'ai soumis cette question à une étude approfondie et, en examinant des tissus, de même provenance, diversement altérés, j'ai acquis la conviction que l'altération, à l'abri de la lumière, ne tenait pas uniquement à la présence sur la fibre des éléments essentiels de la charge. L'oxyde d'étain qui, sous l'influence de la lumière, se présente comme un agent catalytique capable de provoquer la destruction de la fibre par oxydation, à l'abri de la lumière serait à peu près inactif ou tout au moins très peu actif.

Les phénomènes d'altération seraient dus à la présence d'impuretés qui, dans la pratique, ne peuvent être évitées complètement ; parmi les plus actives, il faut citer le fer et le cuivre.

Gianoli avait déjà montré que le fer, fixé en quantité notable, dans la charge à l'étain avait une action manifeste sur l'altérabilité de la soie (7).

D'autre part, Meister (8) avait attribué la formation des taches rouges, sur la fibre, à la présence simultanée du cuivre et du chlorure de sodium.

Dans un mémoire précédent j'ai montré que cette action catalytique du cuivre, si elle active la formation des taches, n'est pas nécessaire pour leur formation, ainsi que Severini l'avait déjà indiqué (9).

En ce qui concerne l'altération des tissus à l'abri de la lumière, mes expériences prouvent au contraire que ces deux métaux présentent une action très nette et je tends à croire que c'est à leur présence sur la fibre, qu'est due, dans la majorité des cas, l'altération spontanée des tissus. Cette altération peut être activée par d'autres facteurs, dont un des principaux, est le coefficient d'acidité de la fibre, ce qui explique l'action nuisible des acides minéraux. La présence de matières grasses oxydables et celle de certains colorants, peuvent également jouer un rôle, ainsi que le degré de charge de la fibre.

Les expériences suivantes montrent que le cuivre, comme on devait s'y attendre, est le catalyseur le plus énergique ; le fer, dans des conditions normales, n'agit qu'à des doses assez élevées.

Expérience IX. — On a chargé deux flottes de soie organsin cuit Japon 28 deniers au silicophosphate d'étain et d'alumine au rendement de 60 p. 100 :

L'une avec du bichlorure d'étain et du sulfate d'alumine chimiquement pur, l'autre avec des produits commerciaux très inférieurs et très riches en fer.

On a dosé le fer dans chacune des deux flottes qui avaient été teintes en blanc.

Flotte n° 1 chargée avec réactifs purs Fe^2O^3 p. 100 0,013
Flotte n° 2 chargée avec réactifs impurs — — 0,198

Les deux flottes ont été chauffées à 50°-55°, dans des flacons cachetés pour activer leur altération, on a pris la ténacité au bout de 9 et de 24 jours.

	MOYENNE DE 50 ESSAIS			
	TÉNACITÉ		ALLONGEMENT A LA RUPTURE	
	Flotte n° 1 Fe^2O^3 p. 100 0,013	Flotte n° 2 Fe^2O^3 p. 100 0,198	Flotte n° 1 Fe^2O^3 p. 100 0,013	Flotte n° 2 Fe^2O^3 p. 100 0,198
Essai avant chauffage	98 gr. 2	93 gr. 6	26,1	25,1
Chauffé 9 jours à 50-55° du 22 au 30 mai 1905	94 — 6	80 — 1	20,0	13,1
— 24 — — du 22 mai au 15 juin 1905	64 — 1	45 — 4	7,5	4,1

La soie renfermant beaucoup de fer s'est donc altérée plus fortement que la soie n'en renfermant que des traces. Par contre, de petites quantités de fer ne semblent pas exercer une action très énergique, ainsi que le montre l'expérience suivante :

Expérience X. — Des flottes d'organsins Pays 36 deniers ont été chargées au silicophosphate d'étain en cuit 83 p. 100 et teintes en ciel, puis avivées à l'acide acétique, les numéros 2 et 3 avec une petite quantité d'acétate ferrique.

Le dosage du fer dans les trois échantillons a donné :

N° 1 flotte témoin	Fe^2O^3 p. 100	0,006
N° 2 avivée à l'acétate ferrique	—	0.011
N° 3 —	—	0.020

Les flottes ont été essayées au sérimètre, puis conservées à l'abri de la lumière à la température atmosphérique et essayées à nouveau après deux ans de conservation.

	MOYENNE DE 50 ESSAIS			
	TÉNACITÉ		ALLONGEMENT A LA RUPTURE	
	Initiale 8 juin 1906	Après 2 ans 8 juin 1908	Initiale 8 juin 1906	Après 2 ans 8 juin 1908
N° 1. Témoin . . . . . Fe^2O^3 p. 100 0.006.	108 gr. 5	89 gr. 3	13.6	7.4
N° 2. Avivé à l'acétate ferrique Fe^2O^3 p. 100 0,011.	104 — 3	92 — 0	13,4	6.6
N° 3. — — — Fe^2O^3 p. 100 0.020.	104 — 4	89 — 0	13,1	6.4

L'action du cuivre est beaucoup plus énergique.

Expérience XI. — La même soie, qui avait servi aux essais précédents, a été avivée avec de faibles traces d'acétate de cuivre et on a dosé le cuivre dans les liqueurs d'avivage, avant et après passage de la soie, de façon à déterminer la quantité fixée sur la fibre.

Trouvé :

N° 1 témoin	Cu p. 100	0
N° 2 avivé avec acétate de cuivre	—	0,050
N° 3 —	—	0,100

Ces flottes essayées le 8 juin 1906 et le 8 juin 1908, après deux ans de conservation à l'abri de la lumière, ont donné les résultats suivants :

	MOYENNE DE 50 ESSAIS			
	TÉNACITÉ		ALLONGEMENT A LA RUPTURE	
	Initiale 8 juin 1906	Après 2 ans 8 juin 1908	Initiale 8 juin 1906	Après 2 ans 8 juin 1908
N° 1. Témoin . . . . . Cu p. 100 0	108 gr. 5	89 gr. 3	13.6	7.4
N° 2. Avivé avec acétate de cuivre Cu p. 100 0,050.	111 — 6	38 — 0	12.6	2,1
N° 3. — — — — Cu p. 100 0.100.	109 — 5	27 — 5	12,1	1,8

La présence du fer et du cuivre sur la fibre ne peut être évitée complètement. En effet, le fer existe normalement en petite quantité dans la soie et il est impossible de l'en débarrasser totalement; il en est de même du cuivre qui existe souvent dans la soie écrue, ainsi que l'a montré Francezon (10). D'autre part, lorsqu'il s'agit de réactions catalytiques, on sait que la présence de traces infinitésimales de substance peuvent provoquer une altération.

On ne saurait donc chercher la solution du problème de la conservation des tissus de soierie dans cette voie et toutes les expériences tentées dans cet ordre d'idée ont échoué ; tel est le cas par exemple de l'emploi du chlorure stannique anhydre pur qui ne donne pas de résultats meilleurs que les produits commerciaux bien préparés.

L'altération des tissus à l'abri de la lumière est fortement influencée par la température ; de plus, pour que l'altération se produise, il faut la présence de l'oxygène de l'air et de l'humidité : l'expérience suivante le démontre.

Expérience XII. — Des bandes de taffetas rose trame Japon 36 deniers, chargée 90 p. 100 ont été chauffées à 50-55° du 1er au 14 juin 1905.

1° En tube scellé dans l'air humide
2° — dans l'air sec
3° — dans l'acide carbonique humide

L'essai dynamométrique a donné :

	Moyenne de 5 essais	
	Tenacité en kilogr.	Allongement a la rupture
	—	—
Type non chauffé	15 »	10,6 p. 100
— chauffé dans l'air humide	5,3	0,3 —
— — dans l'air sec . .	13.9	5,1 —
— — dans CO^2 humide	11 »	2.5 —

Cette influence de l'humidité est telle qu'il est nécessaire, lorsqu'on veut étudier l'influence de la chaleur sur l'altération des tissus chargés, d'enfermer les tissus dans des tubes scellés ou des flacons cachetés afin d'éviter la dessiccation de l'étoffe.

Les expériences suivantes montrent l'influence de la température et du degré de charge sur l'altération des tissus chargés.

Expérience XIII. — Des tissus taffetas de plus en plus chargés ont été fabriqués avec de la trame Japon 44 deniers, teinte en diverses couleurs. Des bandes de tissus de 2 cm. et demi ont été essayées au dynamomètre, puis d'autres ont été chauffées en

flacons cachetés, à la température de 30° centigrades et à 40° centigrades. Ces bandes ont été essayées de deux mois en deux mois. Je ne donnerai l'essai qu'après 4 mois de conservation à ces températures et enfin, après trois ans de magasinage, à l'abri de la lumière à la température atmosphérique. Pour corriger les erreurs de réduction, j'ai ramené la ténacité à un même nombre de fils de trame représentant la réduction moyenne du tissu.

		MOYENNE DE 20 ESSAIS							
		TÉNACITÉ				ALLONGEMENT A LA RUPTURE			
	Nombre de fils de trame au centimètre	Initiale 12 octobre 1905	Après 4 mois à 30°	Après 4 mois à 40°	Après 3 ans à la température ordinaire	Initiale 12 octobre 1905	Après 4 mois à 30°	Après 4 mois à 40°	Après 3 ans à la température ordinaire
Trame cuite poids pour poids.	49	16 k. 8	13 k. 5	12 k. 5	15 k. 7	19,5 %	11 %	7,5	10,1
Trame chargée à 45 % . .	45	16 7	11 4	7 5	11 8	19,1	8,6	5 »	6,6
— — à 83 % . .	42	15 5	9 1	6 7	8 9	15,2	5,2	2,3	3,3
— — à 148 % . .	39	11 5	6 9	3 »	1 5	4,4	0,2	0	0

Ces essais expliquent pourquoi des tissus, qui se sont conservés de longs mois à une température modérée, se fusent très rapidement s'ils subissent l'action d'une température un peu plus élevée, comme cela se passe lorsqu'on expédie des tissus dans les pays chauds.

Action altérante des chlorures sur la soie. — Dans d'autres publications (11), j'ai montré que, même à de très faibles doses, les chlorures et l'acide chlorhydrique possédaient une action altérante très considérable sur la soie et principalement la soie chargée.

Je ne veux pas revenir sur ce sujet ici, mais je tiens à signaler que, toutes les eaux industrielles renfermant une petite quantité de chlorures, il n'est pas impossible que les faibles traces que la soie peut contenir de ce fait, aient une certaine influence dans les phénomènes de l'altération spontanée des tissus chargés.

Des moyens de remédier aux altérations des tissus chargés.

Dans des publications antérieures déjà citées, j'ai montré quel était le mécanisme de l'action altérante des chlorures sur la soie et déterminé d'une façon scientifique, irréfutable, l'origine des taches qui se produisaient sur les tissus de soierie sous l'influence de la sueur.

La difficulté que l'on éprouve à faire observer au cours des différentes manipulations de la soie des précautions de propreté suffisantes, pour éviter ces inconvénients, m'a fait rechercher s'il n'y aurait pas un moyen de rendre les tissus chargés, inaptes à subir cette altération, en imprégnant la fibre d'une substance capable de paralyser le phénomène d'oxydation qui occasionne l'altération de la couleur et de la fibre.

Un corps devant donner des résultats satisfaisants devait être incolore, inodore, non toxique et présenter des propriétés antioxydantes et anticatalytiques extrêmement énergiques ; il devait, en outre, posséder une série de propriétés particulières qu'il était très difficile de trouver réunies dans une substance chimique unique.

La complexité d'un tel problème rendait l'obtention d'un résultat satisfaisant extrêmement difficile, aussi mes recherches commencées au début de l'année 1902, avant la publication de mon premier travail sur les taches spontanées, n'aboutirent à des résultats complets que plusieurs années plus tard.

Dès la fin de 1902, j'obtenais des résultats intéressants, qui reçurent quelques applications industrielles ; ce premier succès m'engagea à poursuivre l'étude de cette question, afin d'obtenir une méthode de traitement entièrement satisfaisante permettant d'éviter, sur les tissus, non seulement les taches produites par la sueur, mais aussi les altérations dues à l'action de la lumière et de la chaleur.

Sans avoir connaissance de mes recherches et guidé à peu près par les mêmes idées théoriques que moi, le docteur Meister, qui est attaché à l'une des plus importantes usines de teinture de la Suisse, trouva que les sulfocyanates alcalins paralysaient l'action altérante des chlorures sur la soie et qu'en même temps, les tissus chargés, ainsi traités, devenaient plus résistants à l'action de la lumière. Meister ne publia pas sa découverte ; il tint son procédé secret et déposa un pli cacheté à la Société Industrielle de Mulhouse, le 1er février 1903.

D'autre part, le professeur Gianoli, directeur du Laboratoire de recherches sur la soie de la Société anonyme coopérative, pour le conditionnement de la soie à Milan, ignorant les recherches de Meister, eut l'idée d'essayer l'emploi des sulfocyanates pour protéger les tissus de soierie chargés, contre les altérations dont ils étaient le siège. Il reconnut que l'action protectrice était commune à tous les dérivés de l'acide sulfocyanique et était liée à la présence des groupements CAzS.

Le procédé de Gianoli fut breveté, dans tous les pays, par la Condition des soies de Milan.

Après une entente avec la Condition des soies de Milan, je soumis à une étude approfondie le procédé Gianoli et pus en reconnaître toute la valeur.

Cependant les difficultés d'application des sulfocyanates, dans certaines conditions, me firent chercherune méthode qui présenterait tous les avantages reconnus des sulfocyanates, sans en présenter les inconvénients. C'est ce qui me conduisit à employer la thiocarbamide. Le procédé fut soumis à une étude très attentive faite en commun avec le Laboratoire d'étude de la soie à Milan.

A la suite de cette étude, le procédé fut cédé par notre maison à la Condition des soies de Milan qui prit tous les brevets, la maison Vulliod Ancel et Cie, de Lyon, conservant le monopole des brevets pour la France.

Résultats obtenus avec le traitement à la thiocarbamide. — J'ai fait, sur des tissus chargés les plus divers, des expériences de conservation dans des conditions identiques sur tissus traités ou non traités par la thiocarbamide.

Les expériences ont porté sur l'influence de la lumière, l'influence de la chaleur et la conservation, dans des conditions normales, à l'abri de la lumière.

J'ai fait un nombre considérable d'expériences qui ont été toutes très concluantes et parfaitement concordantes. Ces expériences ont exigé plus de 4.000 essais dynamométriques. quelques-unes ont été très longues, puisque certains essais ont été poursuivis pendant plus de trois ans

Dans la plupart des cas, les tissus ont été étudiés en trame plutôt qu'en chaîne, afin d'obtenir des résultats plus exacts, en ce qui concerne le coefficient d'allongement à la rupture.

De tous ces essais je ne citerai, à titre d'exemple, que quelques-uns des plus caractéristiques.

1° *Conservation à la lumière.*

Expérience XIV. — Du taffetas rose trame cuite chargée au silicophosphate d'étain 100 p. 100 a été traité par la thiocarbamide à 3 p. 100, puis exposé au gros soleil du 30 mars au 4 avril, en même temps qu'un échantillon non traité.

L'essai dynamométrique, avant et après exposition sur les deux tissus, a donné :

	Bandes de 2 cm. 50 Moyenne de 10 essais	
	Ténacité en kilogr.	Allongement a la rupture.
Type non traité, non exposé à la lumière.	15 »	10,6
Type non traité, exposé à la lumière	7 3	1,5
Type traité, non exposé à la lumière	15 »	10.6
Type traité, exposé à la lumière .	15 »	6,4

Les essais à la lumière diffuse n'ont pas été moins concluants, ainsi que le montre l'expérience suivante.

Expérience XV. — Deux coupes de taffetas blanc ont été fabriquées avec de l'organsin cuit Cévennes 22 deniers, chargé au silicophosphate d'étain et d'alumine à 54 p. 100 et avec de la trame cuite Japon 36 deniers, chargée de même à 78 p. 100.

Les matières chaîne et trame ayant servi à faire l'un de ces tissus avaient subi le traitement à la thiocarbamide à 3 p. 100.

Des bandes de 2 cm. 5 de chacun de ces tissus furent exposées, dans une vitrine très éclairée, mais ne recevant pas le soleil, du 8 mars au 22 mai, soit pendant 76 jours, puis elles furent essayées au dynamomètre.

	MOYENNE DE 12 ESSAIS			
	TÉNACITÉ		ALLONGEMENT A LA RUPTURE	
	Non exposée à la lumière	Exposée à la lumière	Non exposée à la lumière	Exposée à la lumière
Chaîne non traitée	13 gr. 5	3 kil. 8	20,0	1,0
— traitée CS $<^{NH^2}_{NH^2}$	13 — 5	12 — 0	19,8	19,0
Trame non traitée	17 — 2	4 — 2	16,0	1,8
— traitée CS $<^{NH^2}_{NH^2}$	17 — 0	16 — 5	16,0	15,2

Dans ces deux expositions, le tissu traité s'est très bien conservé, quoique, dans la première expérience, l'insolation ait été suffisante pour décolorer complètement le tissu.

2° *Action de la chaleur.* — J'ai montré que, sous l'influence d'une température très élevée à l'apprêt, par exemple, les tissus fortement chargés subissent une altération, qui est probablement due à une cause d'ordre physique. Contre cette altération le traitement à la thiocarbamide est sans action sensible. Il n'en est pas de même, par contre, des altérations chimiques qui se passent lorsque les tissus sont conservés longtemps en placard même à l'abri de la lumière, altération qui est très fortement activée par la chaleur.

Les expériences suivantes montrent très nettement l'action protectrice exercée par la thiocarbamide.

Expérience XVI. — Des tissus taffetas chargés à divers quantum ont été fabriqués avec de la trame cuite Japon 44 deniers. Des bandes de tissus de 2 cm. 5 ont été essayées au dynamomètre, puis d'autres ont été chauffées en flacons cachetés à la température de 36° et de 40° C. La moitié des échantillons avait subi un traitement à la thiocarbamide, à 3 p. 100.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant.

	Nombre de fils de trame au centimètre.	BANDES DE 2 cm. 1/2. MOYENNE DE 20 ESSAIS							
		TÉNACITÉ				ALLONGEMENT A LA RUPTURE			
		Initiale.	Après 4 mois à 30°.	Après 1 an à 30°.	Après 6 mois à 40°.	Initiale.	Après 4 mois à 30°.	Après 1 an à 30°.	Après 6 mois à 40°.
		k	k	k	k	%	k	k	k
Trame cuite sans charge	55	17.6	15.9	14.5	14.5	21 »	15.4	13.5	13.3
— traitée	55	17.6	17.6	17.6	17.1	21 »	20.6	17.7	17.7
Trame cuite chargée poids pour poids	49	16.8	13.5	9.8	10.5	19.5	11 »	4.3	5.3
— traitée	49	17 »	17 »	16.9	16.5	20 »	19.5	18.7	17.8
Trame cuite chargée 45 p. 100.	45	16.7	11.4	8 »	6.7	19.1	8.6	3 »	2.3
— traitée	45	16.7	16.5	16.2	15.3	20.5	19.8	19.1	18 »
Trame cuite chargée 83 p. 100.	42	15.5	9.1	6.8	5.6	15.2	5.2	1.1	1 »
— traitée	42	16.2	15.6	15 »	15 »	18.5	16.5	11 »	13.3
Trame cuite chargée 148 p. 100.	39	12 »	6.9	5 »	2.5	4.6	1 »	»	»
— traitée	39	11.5	9.5	6.7	6.5	4.4	2.2	1.2	1.1

Si l'on excepte le tissu chargé 150 p. 100 qui a subi une charge manifestement exagérée, on voit que les tissus traités ont pu subir l'action d'une température de 40 degrés, pendant six mois, et de 30 degrés, pendant un an, sans s'altérer sensiblement alors que tous les types non traités se sont pour la plupart entièrement fusés.

Expérience XVII. — Dans le but de chercher à réaliser les conditions d'altération que subirait un tissu, qui serait expédié dans des caisses plombées placées près des machines dans un navire et par conséquent soumis à une température tout à fait anormale, j'ai soumis une nouvelle série de tissus traités et non traités au chauffage, en vase clos, à une température de 60 à 65° C, pendant 15 jours, du 27 septembre au 12 octobre 1907.

Ces tissus taffetas avaient été obligeamment fabriqués par la maison Ducoté et Cote, de Lyon, et représentaient diverses qualités commerciales.

Qualité A. — Organsin cuit 25 deniers Cévennes 27 dents à 4 fils, chargé au phosphate stannique, perte 9 p. 100. Tramé 3 bouts 25 deniers Cévennes montés à 2 bouts de réduction 108/112 coups au pouce, chargé au silicophosphate d'étain et d'alumine à 48 p. 100. Teinture vieux bleu.

Qualité A bis. — Traité après teinture à la thiocarbamide.

Qualité B. — Organsin cuit 22 deniers. Caucase 29, 50 à 3 fils chargé au phosphosilicate d'étain 34 p. 100. Tramé 2 bouts 25 deniers Cévennes monté à 2 bouts, réduction 116/120 coups au pouce, chargé au silicophosphate d'étain et d'alumine 68 p. 100, teinture tabac.

Qualité B bis. — Traitée après teinture à la thiocarbamide.

Qualité C. — Organsin 20/21 Cévennes 27 dents à 3 fils chargé au silicophosphate d'étain et d'alumine 43 p. 100. Tramé 2 bouts 25 deniers Cévennes monté à 2 bouts, réduction 124/128 coups au pouce; chargé au silicophosphate d'étain et d'alumine 87 p. 100. Teinture vieux rose.

Qualité C bis. — Traitée après teinture à la thiocarbamide.

Qualité D. — Organsin 20/21 Cévennes 24 dents à 3 fils chargé au silicophosphate d'étain 70 p. 100. Tramé 1 bout 24 deniers Canton monté à 3 bouts Réduction 140/144 coups au pouce, chargé au silicophosphate d'étain 103 p. 100.

Teinture : beige clair.

Qualité D bis. — Traitée après teinture à la thiocarbamide.

L'essai au dynamomètre a donné avant et après chauffage: (Voir le tableau page suivante.)

Cet essai fait à une température anormale, démontre l'action très nette du traitement à la thiocarbamide.

Résultats industriels. — Depuis le 1er mars 1906, la maison Vulliod, Ancel et Cie, de Lyon exploite industriellement sur une large échelle le procédé de traitement des soieries chargées à la thiocarbamide sous le nom de traitement TS breveté. Il a été traité à l'heure actuelle, par cette seule usine, près de 100.000 kilos de soie chargée et les résultats industriels obtenus ont pleinement confirmé les résultats obtenus au laboratoire.

Des maisons de teinture importantes en Italie, en Suisse, en Allemagne et dans d'autres pays ont également adopté ce procédé, qui est appelé à rendre de grands services à l'industrie de la soie.

Des nombreuses expériences industrielles qui ont eté faites, je ne citerai, à titre d'exemple que les suivantes qui sont absolument démonstratives, car elles ne portent pas sur des tissus vieillis artificiellement par exposition à la lumière ou par chauffage, expériences qui, malgré leur intérêt, peuvent toujours être critiquées, mais sur des tissus traités et non traités conservés simplement à l'abri de la lumière dans des conditions normales.

Expérience XVIII. — Le 12 octobre 1905, la maison L. Audibert, Combet et Cie de Lyon a eu

		BANDE DE 2cm. 1/2. MOYENNE DE 12 ESSAIS					
		Quantum de charge	Nombre de fils au centimètre	TÉNACITÉ		ALLONG. A LA RUPTURE	
				Avant chauffage	Chauffé 15 jours à 60-65°	Avant chauffage	Chauffé 15 jours à 60-65°
		p. 100		kil.	kil.	p. 100	p. 100
Qualité A	Chaîne	9	108	17.4	13.6	16.3	10.6
	Trame	48	40	24.5	15.2	18.3	4.6
Qualité A *bis*	Chaîne	9	108	17.4	17.3	18.5	18,0
	Trame	48	40	24.4	24.2	19.0	17.6
Qualité B	Chaîne	34	90	13.8	11,1	13,7	10,5
	Trame	68	45	15.8	11.2	14.0	4.5
Qualité B *bis*	Chaîne	34	90	13.8	13.6	17.2	14.9
	Trame	68	45	15.7	15,2	14.0	11.7
Qualité C	Chaîne	43	80	12.0	8.9	19.1	13.0
	Trame	87	47	18.8	6.4	15.1	1.1
Qualité C *bis*	Chaîne	43	80	12.1	11.9	19,8	17.8
	Trame	87	47	18.8	17.9	19.0	14.2
Qualité D	Chaîne	70	69	11.7	5.1	19.6	0.1
	Trame	103	46	17.4	3.0	14.8	0.4
Qualité D *bis*	Chaîne	70	69	11.9	10,5	21.1	15.2
	Trame	103	46	17.7	12.9	16.3	3,7

l'obligeance de nous tisser toute une série de tissus taffetas dont la trame était de plus en plus chargée.

La trame employée était de la trame Japon 44 deniers chargée à divers rendements et teinte en diverses couleurs.

La moitié de chacun des lots de trame reçut après teinture le traitement TS. Les tissus en sortant du tissage, ont été essayés au dynamomètre, puis ils ont été conservés à l'abri de la lumière dans des cartons.

Le tableau suivant donne la ténacité et le coefficient d'allongement à la rupture de bandes de 2 centimètres et demi, en sortant de la fabrication, après deux ans de teinture et après trois ans.

Pour corriger les erreurs dues aux différences de réduction, on a ramené la ténacité de chaque échantillon à un même nombre de fils de trame représentant la réduction moyenne de l'étoffe.

Les nombres trouvés représentent la moyenne de 2.000 à 2.500 fils de trame.

	Nombre de fils de trame au centimètre	MOYENNE DE 20 ESSAIS					
		TÉNACITÉ			ALLONGEMENT A LA RUPTURE		
		Initiale	Après 2 ans	Après 3 ans	Initiale	Après 2 ans	Après 3 ans
		kgr.	kgr.	kgr.	p. 100	p. 100	p. 100
Trame cuite sans charge	55	17,6	17.2	17 »	21 »	19 »	18 »
— traitée TS	55	17,6	17.6	17,6	21 »	21 »	21 »
Charge au phosphate d'étain p. p. p.	49	16,8	16,1	15,7	19,5	14.3	10,1
— traitée TS	49	17 »	17 »	17 »	20 »	20 »	20 »
Charge au silicophosphate d'étain. 25 p. 100	45	16.7	13,3	12.5	19.9	14.5	11,7
— traitée TS	45	16,9	16,7	16,7	20 »	20 »	20 »
Charge au silicophosphate d'étain et d'alumine. 45 p. 100	45	16.7	12.1	11.8	19.1	9.6	6,6
— traitée TS	45	16.7	16.7	16.7	20.5	20 »	20 »
Charge au silicophosphate d'étain et d'alumine. 83 p. 100	42	15.5	11,3	8,9	15.2	6,3	3,3
— traitée TS	42	16.2	16.2	16.2	18,5	18,3	18 »
Charge au silicophosphate d'étain. 103 p. 100	40	15.6	10,7	9 »	6,5	3,7	2,1
— traitée TS	40	16 »	15,7	15,3	9,6	9 »	8 »
Charge au silicophosphate d'étain et d'alumine, 148 p. 100	39	12 »	4.5	1,5	4,6	0.7	0
— traitée TS	39	11,5	11 »	9 »	4.4	3.6	2,5

Si l'on en excepte la charge 150 p. 100 qui est manifestement exagérée, on voit que tous les tissus traités se sont très bien conservés pendant trois ans sans altération sensible alors que les

tissus non traités se sont plus ou moins altérés, les fortes charges étant entièrement fusées.

La maison Ducoté et Cote, également très connue à Lyon, a bien voulu m'autoriser à publier les résultats obtenus avec une série de pièces traitées et non traitées, sortant de sa fabrication.

J'ai déjà cité les résultats très intéressants obtenus par le chauffage de ces tissus; comme ils sont de fabrication récente, ils sont encore peu altérés et je ne donnerai la comparaison des deux étoffes traitées et non traitées que pour le tissu taffetas le plus chargé, après un an de conservation à l'abri de la lumière.

Expérience XIX. — Taffetas beige : Organsin, 20/20 Cévennes 24 dents à 3 fils chargé au silicophosphate d'étain à 70 p. 100, tramé, un bout 42 deniers Canton monté à 3 bouts. Réduction 140/144 coups au pouce, chargé au silicophosphate d'étain à 103 p. 100.

	Nombre de fils au centimètre	MOYENNE DE 12 ESSAIS			
		TÉNACITÉ		ALLONGEMENT A LA RUPTURE	
		24 septembre 1907	29 septembre 1908	24 septembre 1907	29 septembre 1908
		kgr.	kgr.	p. 100	p. 100
Chaîne 70 p. 100 non traitée	69	11,7	9,2	19,6	13,1
— — traitée TS	69	11,9	11,9	21,1	20,6
Trame 103 p. 100 non traitée	46	17,4	9,9	14,8	2,4
— — traitée TS	46	17,7	17,7	16,3	16,1

Ainsi, en un an de conservation, à la température ambiante, le tissu traité TS, malgré la charge élevée, n'a presque rien perdu de sa ténacité et de son élasticité, alors que la perte de ténacité du taffetas non traité a été de 22 p. 100 pour la chaîne et de 44 p. 100 pour la trame; la perte d'élasticité s'élevant à 34 p. 100 pour la chaîne et à 86 p. 100 pour la trame.

Ces exemples montrent tout l'intérêt que présente la méthode d'immunisation que j'ai décrite et les services qu'elle peut rendre à l'industrie de la soie.

En terminant cette étude, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont bien voulu m'aider dans ces recherches.

En toute première ligne, je tiens à remercier particulièrement mes associés, sans le concours dévoué desquels je n'aurais pu mener à bien un travail aussi long; le Laboratoire d'étude de la soie à Milan et mes préparateurs. Je tiens également à remercier les diverses maisons de tissage qui ont bien voulu m'aider de leur expérience et tisser les étoffes qui ont servi à mes essais; enfin tous les clients de notre maison qui, dès la première heure, ont eu confiance dans les résultats de mes expériences et n'ont pas hésité à appliquer industriellement un procédé entièrement nouveau.

BIBLIOGRAPHIE

(1) S. Tschierschky, *la Question de la charge des soies. Zeit. Farben u. Textil Industrie*, 1905, p. 365.

(2) Gnehm et Bänziger, *Farber Zeitung* (1897), 1er cahier, p. 13, 2e cahier, p. 18. *Revue générale des matières colorantes de Lefèvre* (1897), p. 105.

(3) Gianoli, Conférence faite à la Société chimique de Milan, le 4 décembre 1897. *Compte rendu des recherches faites au Laboratoire d'étude de la soie de la Société anonyme coopérative pour le conditionnement de la soie*, Milan, 1894-1899, p. 124.

(4) O. Meister, *Chemiker Zeitung*, 17 mai 1905, n° 39, p. 528.

(5) Gianoli, *Compte rendu des recherches faites au Laboratoire d'étude de la soie de la Société anonyme coopérative pour le conditionnement de la soie*, Milan, 1894-1899, p. 131.

(6) Affaire Furnion-Chavanis, rapport d'expertise du professeur *Léo Vignon*, Tribunal de commerce de Lyon, 29 juin 1900.

(7) Gianoli, *Compte rendu des recherches faites au laboratoire d'études de la soie de la Société anonyme coopérative pour le conditionnement de la soie*, Milan, 1894-1899, p. 125.

(8) O. Meister, *Chemiker Zeitung*, n° 53, 5 juillet 1905, p. 724.

(9) Severini, *Atti de VIe Congresso internationale de chimica applicata*, t. III, p. 384 (1906).

(10) Francezon, Notes pour servir à l'étude de la soie, Lyon (1880), p. 17.

(11) P. Sisley, Etude sur les taches spontanées qui se forment sur les tissus de soierie et fusent la soie. *Rev. générale des matières colorantes* (1902), t. VI, p. 239. — *Bull. Soc. chimique de Paris* (1903), t. 39, p. 71-81. — *Zeitschrift Farben u. Textil chimie* (1902), t. I, nos 20 et 21, 2e année, n° 9, p. 179. — *Textil u. Farberei Zeitung*, 1re année, janvier 1903, p. 68-91. — Action des hydracides et de leurs sels sur la soie. *Rev. générale des mat. colorantes* (1909), p. 1.

Lyon, 28 septembre 1908.

P. Sisley.

Travail effectué dans le laboratoire d'essais et de recherches de M.M. Vulliod, Ancel et Cie

BLEUS BON MARCHÉ POUR FABRIQUES D'IMPRESSION NE POSSÉDANT PAS DE CUVE A INDIGO

Par **M. ÉDOUARD STEINER.**

Ces bleus sont d'un usage courant en Angleterre ; cependant je ne crois pas que le procédé, pour les obtenir, ait été publié ; du moins, je ne

N° 3. — Bleu à l'alumine.

l'ai pas trouvé. Aussi je crois utile de l'indiquer ici.

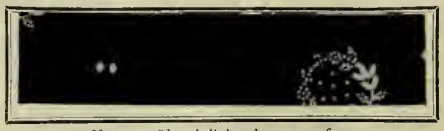
On imprime une réserve à l'acide citrique seul. ou mélangé à l'acide tartrique, puis on plaque en acétate d'alumine convenablement épaissi.

On vaporise environ deux minutes dans un petit vaporisage, puis on bouse, au large, dans un bain de bouse de vache additionné d'arsénite ou de phosphate de soude. On lave en boyaux et passe, toujours en boyaux, dans un bain de tannin ou plus économiquement dans un bain de sumac. Le tannin se fixe à l'alumine en formant un tannate d'alumine, on lave et teint avec un bleu basique quelconque.

Pour aviver, on savonne fortement et passe au chlore, on obtient ainsi l'article représenté par l'échantillon n° 3.

Si l'on désire un bleu plus foncé et encore meilleur marché, on mordance avec un mélange d'acétate d'alumine et d'acétate de fer ; les autres opérations restent les mêmes.

Les avantages de ce genre de fabrication sont que les étuves des machines à imprimer ne sont pas salies ; la teinture se fait en boyaux, dans des cuves ordinaires. Enfin les pièces imprimées et plaquées ou foulardées peuvent servir indistinctement à la teinture en bleu comme ci-dessus ou en



N° 4. — Bleu à l'alumine et au fer.

rouge avec l'alizarine. Si le mordançage a été fait avec un mélange d'alumine et de fer, on obtiendra des grenats.

ÉDOUARD STEINER,
Chimiste, directeur de l'impression de la Fabrica Votorantim, État de San-Paulo, Brésil.

EMPLOI D'UN SEL INSOLUBLE DE VANADIUM POUR L'IMPRESSION DU NOIR D'ANILINE

Par **M. GUSTAVE FRIEDLANDER.**

Lightfoot a, le premier, produit, dans l'impression en noir d'aniline, un noir foncé par l'addition de sels de cuivre solubles à la couleur d'impression ; ce procédé n'eut pas de succès à cause de certains inconvénients, que présentait cette addition, pour le matériel et pour les couleurs.

Les essais faits dans le but de remplacer les sels métalliques, en particulier par le sulfate de fer, sont longtemps restés sans résultat, et c'est à Charles Lauth, que l'on doit d'avoir considérablement amélioré le procédé de Lightfoot en employant, à la place d'un sel soluble de cuivre, le sulfure de cuivre insoluble. Quoique ce sulfure produise un bon noir, il ne constituait cependant pas le développateur par excellence, car la facilité avec laquelle il s'oxyde en sulfate présentait un inconvénient au point de vue de la stabilité de la couleur, inconvénient qui se fait particulièrement sentir dans l'impression en noir. L'emploi d'un surrogat proposé par Higgin, le tungstate d'oxyde de chrome, présente des avantages au point de vue de la solidité, mais en revanche il présente des inconvénients par le fait qu'il laisse déposer sur les raclées du chlorure de tungstène rouge. On a fait beaucoup d'autres recherches, même avec des sels métalliques à prix élevé ; Pinknez a été conduit à étudier l'action du vanadium, et Antony Guyard et G. Witz celle des sels de vanadium ajoutés à la couleur d'impression après que Lighfoot eut montré l'action remarquable de ces sels.

L'activité considérable et inattendue de ces sels (il suffit en effet de quelques dixièmes de milligramme par kilogramme de couleur d'impression) exige une bonne préparation et une introduction de la solution du sel de vanadium dans l'épaississant, faite avec précautions, afin que le développement au vaporisage soit bien régulier.

La petite quantité de catalyseur nécessaire a rendu la couleur d'impression meilleur marché ; on obtient aussi une impression plus nette, mais, tout bien considéré, ce n'est pas un progrès, bien au contraire, de remplacer le sulfure de cuivre insoluble par un sel qui, en raison de sa solubilité, a la tendance de provoquer la formation du noir, déjà dans la couleur d'impression. L'effet du catalyseur dissous reste le même sur la stabilité de la couleur d'impression et c'est pour cela que le vanadium n'a pas remplacé, dans la mesure à laquelle on s'y attendait, la fixation au sulfure de cuivre.

J'ai, dans le but d'améliorer le procédé au noir au vanadium, cherché un sel de vanadium insoluble et j'ai trouvé, comme tel, le métavanadate de plomb. En employant ce sel, l'acide chlor-

hydrique qui doit se former par dissociation dans le vaporisage du sel d'aniline, doit dissoudre de nouveau le catalyseur. Les essais pratiques ont démontré que l'emploi du métavanadate de plomb réalise un progrès au point de vue de la stabilité.

On prépare ce produit, en ajoutant à une solution ordinaire du sel de vanadium à 1/1000 une solution d'acétate de plomb, jusqu'à ce que le liquide qui surnage le précipité blanc reste incolore. On obtient ainsi le métavanadate de plomb en suspension à 1 : 1000, que l'on emploie dans les mêmes proportions que la solution de chlorure de vanadium. Il faut naturellement bien remuer avant l'emploi. Le sel de plomb exalte la stabilité des couleurs d'impression pour le noir de diphényle et pour le brun de PARAMINE.

Préparation de la solution de métavanadate de plomb.

On fait bouillir ensemble :

10 grammes	de	vanadate d'ammoniaque
70	—	d'eau de condensation
5	—	de glycérine
50	—	d'acide chlorhydrique à 19° B.

jusqu'à ce que la solution soit bleue, puis on étend à 10 litres ; on a ainsi une solution de sel de vanadium à 1 : 1000. On ajoute à ces 10 litres de solution à 1 : 1000, de l'acétate de plomb, jusqu'à ce que le liquide surnageant le précipité soit incolore. On a donc une émulsion de métavanadate de plomb à 1 : 1000.

Ce sel de plomb est sans doute mélangé de chlorure de plomb.

Le mécanisme de la réaction doit être le suivant :

$$V\,Cl_4 + 2\,Pb\,(CH^3COO)_2 = V\,(CH^3COO)_4 + 2\,PbCl_2$$
$$V\,(CH^3COO)_4 > V\,(OH_4 > V\,O\,(O\,H)_2 > Pb\,VO_3$$

Le but de ces lignes est d'introduire dans la pratique un sel insoluble de vanadium ; ce travail est terminé mais il serait désirable d'étudier de plus près le mécanisme de la réaction ; peut-être arriverait-on ainsi à faire faire un progrès à l'impression en noir d'aniline et jetterait-on quelque lumière sur le catalyseur au vanadium.

GUSTAVE FRIEDLAENDER, chim. col.

Wien, janvier 1909.

NOUVELLES COULEURS

BLEU KRYOGÈNE DIRECT 3 B ET 3 B EXTRA. (*Badische anilin & Soda fabrik.*)

Les nuances de ces colorants sont sensiblement plus vives que celles de l'ancien *bleu kryogène direct B*. La marque *3 B extra* fournit des tons plus purs que la marque 3 B.

Mode de teinture des colorants soufrés.

JAUNE STILBÈNE G. (*Badische anilin & Soda fabrik.*)

Les qualités de ce colorant substantif sont : pureté de nuance, bonne solidité et bas prix ; ses propriétés de solubilité et d'unisson, le font recommander pour la teinture en appareil et dans l'écume. Procédé de teinture des colorants substantifs.

La solidité aux alcalis, aux acides, au lavage, à la lumière et au repassage est bonne. celle au chlore est très bonne.

BLEU MARINE R, RR ET BBT POUR IMPRESSION SUR LAINE. (*Badische anilin & Soda fabrik.*)

Ces bleus se dissolvent bien, se fixent avec facilité et fournissent, même en tons foncés, des impressions unies solides à la lumière. Voici une formule d'impression :

50 gr. bleu.
25 à 50 gr. glycérine ; ajouter
160 gr. eau.

250 grammes épaississant (britishgum, amidon ou adragante), chauffer à 65-70° *c*; laisser refroidir à 50° *c*., ajouter :

40 gr. oxalate d'ammoniaque.

Mettre à 1 litre.

Après impression, vaporiser 1 heure à 1 heure et demie.

FUXAMINE b. (*Badische anilin & Soda fabrik.*)

Ce brun est du même genre que les bruns paramine (v. *R. G. M. C.*, t. X, 1906, p. 711), mais sa nuance est plus jaunâtre.

Son mode d'emploi est analogue à celui du *noir d aniline* vapeur. La *fuxamine* se ronge en blanc et en couleur.

NOIRS POUR CHAPEAU W ET WO (*Farbwerk Mühlheim v. A. Leonhardt & C°*).

Ces noirs sont destinés à la teinture des feutres de laine pour chapeau. Le bain de teinture se prépare avec 12 p. 100 de colorant (*noir W*) ou 28 p. 100 (*noir WO*) et 5 à 10 p. 100 de sulfate de soude. On chauffe à 55-60° *c*. et entre le feutre à sec : on l'y manœuvre une demi-heure, puis on monte au bouillon en une demi-heure. On reste dix minutes au bouillon, ajoute 2 à 3 p. 100 acide sulfurique, fait bouillir encore 10 minutes, rince et sèche.

BENZOVIOLET BRILLANT SOLIDE BL ET 2 RL. (*Farbenf. v. F. Bayer & C°*.

(*Ech.*, n°s 25 et 26.)

Ces deux colorants de benzidine sont donnés comme ayant une solidité à la lumière supérieure à celle des *benzoviolet brillant 2 R* et *B* récemment mis sur le marché, leurs nuances seraient aussi plus pures. La solidité au lavage, bonne dans

nuances claires et modérée pour les nuances foncées.

La teinture s'effectue comme celle des couleurs de benzidine.

Rouge d'anthracène a l'acide 5 BL. (*Farbenf. v. F. Bayer & C°.*)

(*Ech.* n°s 27.)

L'avantage de cette marque, sur l'ancienne 3 *B* (v. *R. G. M. C.*, 1908, t. XII, p. 174), est d'être plus solide à la lumière. En teinture directe, les nuances offrent déjà une bonne solidité au lavage et au foulon ; un traitement, après teinture, au fluorure de chrome, améliore sensiblement cette solidité, la nuance est légèrement ternie. La soie et la laine se teignent à peu près avec la même intensité.

Les applications et propriétés sont les mêmes que celles du *rouge* 3 *B*.

Benzo-écarlate BC. (*Farbenf. v. F. Bayer & C°.*)

(*Ech.* n° 29.)

Le *benzo-écarlate BC* est un colorant de benzidine qui teint, en rouge vif, le coton, la laine, la mi-laine et la soie. La teinture du coton s'effectue sur bain de sulfate de soude seul ou alcalinisé ; la laine se teint sur bain neutre ou légèrement acide de sulfate de soude, et la soie sur bain de savon de grès coupé à l'acide acétique. Sur coton, les nuances sont solides, à l'acide acétique et aux alcalis : sur laine, elles sont même solides au lavage et au foulon, ainsi qu'à la lumière.

Orange algol R en pate. — Jaune algol R et SG en pate (*Farbenf. v. F. Bayer & C°*).

(*Ech.* n°s 31, 32 et 33.)

Ces couleurs font suite aux couleurs *algol : rouge, bleu*, etc., dont nous avons déjà parlé (*R. G. M. C.*, 1908, t. XII, p. 23). Elles possèdent les mêmes propriétés de solidité au lavage, aux alcalis, aux acides, à la lumière et au chlore.

L'*orange algol* combiné au *rouge algol B* fournit des teintes voisines de celles du *rouge turc*.

La teinture s'effectue sur cuve à l'hydrosulfite, comme les colorants de ce genre.

Vert katiguène brillant B (*Farbenf. v. F. Bayer & C°*).

(*Ech.* n° 34.)

La nuance de ce vert est plus vive, plus pure et plus jaunâtre, que celle du *vert katiguène* 2 *G*. Les propriétés générales du nouveau colorant sont celles des *verts katiguène*. La teinture s'effectue de la même façon. Un traitement aux sels métalliques, après teinture, fait virer la nuance au bleu, en même temps qu'elle devient plus résistante au bouillon.

Noirs anthracène au chrome PPS extra et PPC extra (*Cassella et Manuf. Lyon. de mat. colorantes*).

(*Ech.* n° 35.)

Ces nouvelles marques de noir présentent, sur les anciennes marques, une plus grande solidité au lavage, au foulon, au potting et à la lumière.

Leur bonne solubilité et leur bon unisson permettent de les employer avec facilité pour la teinture en appareils mécaniques. Le *noir PPS extra* est plus bleuté que l'ancien *PPN extra* (v. *R. G. M. C.*, 1908, t. XII, p. 173) ; le *noir PPC extra* a un ton violacé bien nourri, il colore un peu les effets de coton que le *noir PPS* réserve complètement.

Brun alphanol B. (*Cassella et Manuf. Lyon. de mat. color.*)

(*Ech.* n° 36.)

Le *brun alphanol B* est particulièrement indiqué pour la teinture des filés de laine devant résister au lavage et au foulon. La solidité à la lumière est très satisfaisante. La teinture de la laine renaissance en bourre s'effectue aussi très bien avec le brun alphanol B. On teint en bain de sulfate de soude et d'acide acétique, 1 heure au bouillon.

On peut nuancer avec une couleur diamine ou avec le *noir alphanol* (v. *R. G. M. C.*, 1908, t. XII, p. 172).

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Comité de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 6 janvier 1909.*

La séance est ouverte à 5 heures trois quarts.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire ; Em. Nœlting, Th. Baumann, Alph. Brand, Jules Demant, Ch. Zundel, Léon Bloch, Eug. Wild, Ed. Bronnert, Georges Jæglé, M. Battegay, H. Grosheintz, Aug. Tierry-Mieg, Félix Binder, Ferd. Oswald ; total, 15 membres.

M. Otto Serpek, chimiste à la Vereinigte Glanzstoffabriken, à Niedermoschwiller, assiste à la séance.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté sans observation.

1. Le comité de chimie a tenu à s'associer à la manifestation de sympathique reconnaissance organisée par les élèves de l'École de chimie de Mulhouse pour célébrer le 25e anniversaire de professorat de M. E. Wild.

Le comité, en raison de l'absence de son secrétaire, a chargé M. Félix Binder de parler en son nom au banquet qui réunissait, le 10 décembre, les élèves, les collègues et les amis de M. Wild.

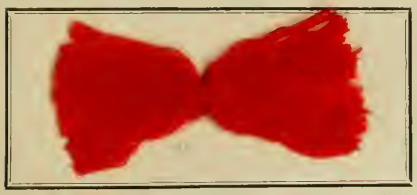
M. Binder a prononcé l'allocution suivante :

« Cher Collègue,
« Messieurs,

« Le comité de chimie de la Société industrielle, privé aujourd'hui de la présence de son président, m'a con-

N° 25. — **Benzo violet brillant solide 2 RL** (1,5 0/0) [*By.*].

N° 26. — **Benzo violet brillant solide BL** (1,5 0/0) [*By.*].

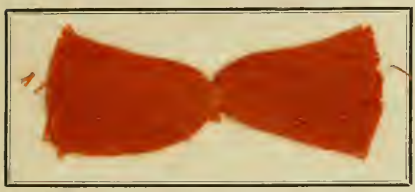


N° 27 — **Rouge d'anthracène à l'acide 5 BL** (3 0 0) [*By.*]

N° 28 — **Diazo écarlate brillant 5 BL extra** (3.5 0/0) [*By.*].

N° 29. — **Benzo écarlate BC** (3 0/0) [*By.*]

N° 30. — **Orange toluylène solide GL** ([illegible] 0/0) [*By.*].



N° 31. — **Orange algol R** en pâte (20 0 0) [*By.*].

N° 32. — **Jaune algol R** en pâte (20 0/0) [*By.*].

N° 33. — **Jaune algol 3 G** en pâte (20 0 0) [*By.*].

N° 34. — **Vert katiguène brillant G** (1 0/0) [*By.*].

N° 35. — **Noir anthracène au chrome PP extra** (7 0/0) [*C.*]

N° 36. — **Brun alphanol B.** [*C.*].

fié la mission flatteuse de vous adresser ses cordiales félicitations. J'accepte cette tâche avec reconnaissance, mais non sans regret, car nous y perdons une de ces allocutions charmantes dont M. Albert Scheurer a le secret.

« Il y a vingt-cinq ans que vous appartenez à notre phalange de chimistes industriels. Vous savez combien il nous est difficile, à côté de nos occupations professionnelles, de suivre les progrès toujours croissants de la science pure. Nous resterions quelquefois en retard si nous n'avions le bonheur de compter, parmi nous, des hommes qui nous tiennent au courant de ce qui se passe dans le domaine de la pensée et des recherches de laboratoire.

« Vous êtes de ce nombre, et si nous devons à vos travaux une série de mémoires originaux parus dans nos bulletins, votre collaboration a été plus féconde encore dans les circonstances où nous avons eu besoin des lumières du savant, pour juger des questions qui étaient soumises à notre examen.

«L'analyste sagace et perspicace que vous êtes, se trouvait dans son élément, et vous nous avez apporté des solutions précises sur les méthodes et les appareils présentés par les auteurs.

« Passé maître dans l'expérimentation et dans l'exposition des sujets les plus variés, vous avez dépensé généreusement votre activité dans tous les domaines. Toujours prêt à satisfaire notre désir d'apprendre, vous nous avez fait une série de discours empreints d'une très haute éloquence. Vos conférences sur l'acétylène, sur la soudure autogène, sur les propriétés et les applications de l'air liquide, illustrées d'expériences consciencieusement préparées, ont été des modèles de clarté, pour lesquels nous vous avons exprimé toute notre admiration. Désormais la notoriété vous était acquise et, de bonne grâce, vous vous êtes prêté à la vulgarisation en faisant accourir le public en foule à vos conférences populaires sur l'éclairage au gaz et à l'électricité

« Nous en concluons, cher collègue, que vous êtes, malgré votre modestie, un homme de haute valeur scientifique, doublé d'un cœur généreux. C'est avec une véritable émotion que nous nous associons aujourd'hui à la touchante manifestation préparée par vos jeunes élèves. Acceptez le témoignage de notre vive reconnaissance et permettez-nous d'en immortaliser l'expression en vous dédiant cette médaille au nom du comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse. »

M. Wild adresse, dans la lettre suivante, des remerciements à ses collègues du comité :

« *M. le Secrétaire du comité de chimie, Mulhouse.*

« Messieurs et chers Collègues,

« J'ai été profondément touché par le témoignage d'amitié par lequel vous avez encore rehaussé la belle fête que mes anciens élèves ont bien voulu m'offrir. La distinction que vous avez demandée pour moi à la Société industrielle est bien au-dessus de mes mérites et des quelques services qu'il était de mon simple devoir de rendre à votre compagnie.

« J'ai exprimé, à la séance solennelle, à votre mandataire, mon excellent ami Binder, en paroles que l'émotion ne m'a pas permis de choisir comme je l'aurais voulu, toute ma reconnaissance pour cette haute distinction, et je vous réitère ma promesse d'alors que je tâcherai de mériter par la suite, autant que mes forces me permettront encore de le faire, une récompense que je dois considérer comme faite avant l'œuvre.

« En vous remerciant de l'intérêt que vous m'avez toujours porté, à moi-même ainsi qu'à mon enseignement, et de la précieuse amitié que vous n'avez cessé de me témoigner, je vous prie de me croire

« Votre collègue tout dévoué. »

« *Signé :* Eugène Wild. »

M. le secrétaire exprime encore une fois à M. Wild les profonds regrets qu'il a éprouvés en se voyant empêché de se joindre à ses collègues, pour lui exprimer ses sentiments de haute estime et lui donner un témoignage de sa vieille et solide amitié.

2. *Colorants sulfines et colorants demandant une réduction sur fibre pour assurer leur fixation. Addition de β-naphtol dans ces couleurs.* Pli cacheté n° 1864, du 30 septembre 1908. — Les auteurs, continuant leur recherche, sont arrivés à réduire l'alcalinité de la couleur primitive. Ils indiquent leur dernière recette et joignent à leur envoi un échantillon de *carbone immédiat B* mélangé à de l'immedialindogène, fixés par leur procédé et d'un très bon rendement.

L'examen de ce pli est renvoyé, comme celui du précédent, à M. Kopp, à Lœrrach.

3. *Colorants au triphénylméthane. Matière première nouvelle pour leur préparation.* Pli cacheté Jean Walter, n° 757, du 10 octobre 1893. Rapport de M. E. Nœlting. — Le rapporteur demande la publication de son rapport au Bulletin et le dépôt aux archives du pli de M. Walter, trop long pour être lu intégralement.

4. *Fixation des colorants « Janus » sur coton au moyen du sulfocyanate de potassium. Formation de laques se fixant soit à l'albumine, soit avec acétate de chrome + acétate de magnésium.* Pli cacheté n° 1021, du 28 mars 1898, de M. J. Kœnigsberg. — Le procédé consiste à plaquer en colorants « Janus », sécher, passer en sulfocyanate de *K*. 10 grammes par litre. Les laques que l'on obtient en précipitant une dissolution d'un colorant « Janus » par le sulfocyanate de *K* peuvent être imprimées à l'albumine. On arrive aussi à les fixer à l'acétate de chrome additionné d'acétate de magnésium. Ce procédé confère à ces matières colorantes un surcroît de solidité au savon et à la lumière.

M. Demant est chargé de l'examen de ce pli.

5. *Enlevage rouge de rosophénine sur noir d'aniline.* Pli cacheté n° 1018, du 11 mars 1898, de M. Ed. Steiner. — On imprime sur noir non développé une couleur composée de : rosophénine, soude caustique et aluminate de soude. Vaporiser 2 minutes, fixer en gaz ammoniac, vaporiser trois quarts d'heure, chromer, savonner.

M. Ch. Zundel est chargé de l'examen de ce pli.

6. *Gros-bleu indigo réserve sous rouge de paranitraniline.* Pli cacheté n° 1035, du 23 juin 1898, de M. N. Sybra. — Ce procédé consiste à plaquer le tissu en β-naphtol, à l'imprimer avec une couleur renfermant de l'indigo, de la soude, du glucose et de l'alcool métylique. Ici, l'auteur indique un passage d'une demi à trois quarts de minute par un appareil à fixer. Il est plus que probable qu'il s'agit d'un vaporisage. Après cette opération, on passe en diazo pour développer le rouge. Un échantillon se trouve joint au texte.

M. Antoine Lipp est chargé de l'examen de ce pli.

7. *Enlevage rouge de nitrosamine sur bleu indigo cuvé.* — La réclamation de M. Justin-Muller est renvoyée à l'examen de M. Camille Fabre.

8. *Matières grasses. Sur une réaction des (—) en présence d'acide sulfurique et de glucose.* — L'auteur, M. Ernest Schlumberger, a constaté que cette réaction colorée est due à la formation de furfurol. En effet, elle

se produit en dehors de la présence du glucose lorsqu'on mélange, par exemple, à de l'huile d'olive de l'acide sulfurique et du furfurol. La combinaison colorée qui se forme peut être considérée comme résultant de la dissolution d'une molécule d'un acide, auquel l'auteur propose de donner le nom d'acide furfuroléique, dans plus de deux molécules d'acide sulfoléique.

Le comité vote l'impression de cet intéressant travail.

9. *Air liquide, oxygène, azote*, par M. G. Claude. — M. Eug. Wild rend compte de l'examen qu'il a fait de cet ouvrage dans la note suivante, dont le comité vote l'impression au procès-verbal.

Ce livre est une suite et en même temps une amplification du volume que l'auteur a fait paraître il y a cinq ans. Dans un « style à lui, imagé, mais clair et précis », comme le fait très justement remarquer M. d'Arsonval, M. G. Claude donne tout d'abord un intéressant aperçu historique des différentes tentatives de la liquéfaction des gaz. Ensuite, il attaque plus spécialement la liquéfaction de l'air et, dans une étude très serrée, il compare les deux systèmes principaux : celui de Linde et Hampson obtenant l'abaissement de température par la détente sans travail extérieur, c'est-à-dire par l'effet Joule-Thomson, et le système Claude qui demande cet abaissement à la fois au travail interne et extérieur, et qui réalise la production d'air liquide avec des pressions initiales bien plus faibles et un meilleur rendement en énergie.

La dernière partie de cet intéressant ouvrage est consacrée à la production d'oxygène et d'azote pratiquement purs ; encore ici nous avons deux systèmes : Linde liquéfie l'air complètement et le soumet ensuite à la distillation fractionnée. Claude utilise la liquéfaction anticipée de l'oxygène et sa rectification par un ingénieux système de retour en arrière.

L'auteur sait rendre attrayantes même les questions les plus ardues de son sujet, il conquiert la sympathie de ses lecteurs par l'humour avec lequel il raconte ses déboires, et on assiste avec un réel plaisir à son succès final.

10. *Ammoniac synthétique*. — M. Bronnert présente au comité, avec de beaux échantillons, le résultat d'études qu'il a faites en commun avec M. Serpek sur l'azoture d'aluminium et met en relief les avantages qu'offre ce corps pour la préparation de l'ammoniac synthétique.

Le comité remercie M. Bronnert de cette intéressante communication, dont l'impression au Bulletin est votée.

11. *Hydrate de chlore préparé par électrolyse à basse température*. Pli cacheté J. M. Bickel et Cie, n° 1022, du 25 mai 1898. — M. Wyss présente sur ce pli le rapport suivant :

« Messieurs,

« La préparation de l'hydrate de chlore par électrolyse d'un chlorure à basse température, signalée par M. Bickel dans son pli, évidente à priori, n'a pas été publiée avant 1898. On rencontre pour la première fois dans la bibliographie ce fait mentionné une année plus tard par M. Fœrster (*Zeitschrift für Elektrochemie*, 6, p. 15), qui l'avait appliqué pour des recherches dans un autre ordre d'idées.

« Le procédé de M. Bickel n'offre d'ailleurs pas d'intérêt pour l'industrie, parce que l'appareillage est plus compliqué que celui qui est nécessaire pour la fabrication du chlore gazeux. La dépense d'énergie est aussi plus considérable, soit parce que la conductibilité de la solution est moindre, soit à cause de la dépense en sus à faire pour maintenir la température en dessous de zéro.

« Cependant l'hypochlorite obtenu au moyen de l'hydrate de chlore électrolytique peut donner lieu à la production de la solution en usage dans le commerce, ce qu'il n'est pas possible d'obtenir d'après l'interprétation de M. Dubosc ; sa manière de faire diffère du contenu du pli Bickel qui se rapporte à une méthode avec diaphragme.

« Je vous propose, Messieurs, de déposer ce pli aux archives. »

Le comité approuve les conclusions du rapporteur.

12. *Renouvellement du bureau*. — Les membres sortants sont réélus à l'unanimité : M. Albert Scheurer, secrétaire, MM. Emilio Nœlting et Ferd. Oswald, secrétaires adjoints.

La séance est levée à 7 heures.

REVUE DES JOURNAUX

MATIÈRES COLORANTES

THIO-OZONIDES (**Sur les**), par M. **H. ERDMANN** (*Annalen*, 1908, p. 133).

Quand du soufre fondu est refroidi à 160°, il se forme deux couches de liquides distinctes, de densité et de couleur différentes. La couche brun jaune foncé renferme une forme du soufre instable, capable de réagir à un haut degré, le *thio-ozone* S = S = S, qui correspond à l'ozone. Il donne des produits d'addition avec certains composés organiques, surtout avec ceux qui renferment le groupe $RR^1C = CH^2$.

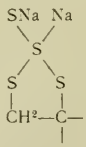
Le linolol,

$$CH^3 = C(CH^3)(CH^2)^3.\ C.\ (CH^3)\ OH.\ CH = CH^2$$

qui renferme ce groupe méthylène deux fois, réagit avec le soufre pour donner un dithio-ozonide. Mais dans le dérivé acétylé, la présence du radical acétyle semble protéger un groupe méthylène et en chauffant avec le soufre à 160°, il se produit un monothio-ozonide

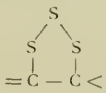
$$\begin{array}{l} CH^3 - C\ (CH^3)\ (CH^2)^3.\ C.\ (CH^3)\ (O.\ C^2H^3O)\ CH = CH^2 \\ | \\ S.\ S.\ S. \end{array}$$

Ce composé est amphotérique, c'est-à-dire peut réagir comme un thioacide avec les sulfures alcalins, mais aussi comme une thio-base. Le composé avec le sulfure de sodium renferme probablement



D'après l'auteur, la première phase de la formation des colorants soufrés consiste dans l'addition de thio-ozone à la base organique et la production de thio-ozonides, car tous les produits de la fusion avec le soufre ont les propriétés caractéristiques des thio-ozonides.

Ceux-ci sont insolubles dans les dissolvants ordinaires, mais se dissolvent facilement dans les solutions de sulfures alcalins et sont oxydés rapidement à la température ordinaire par l'oxygène de l'air. Par une oxydation modérée, le noyau caractéristique



resterait intact, l'atome de soufre central devenant quadri ou hexavalent et capable de fixer l'oxygène.

Il faut noter que, tandis que la base de presque tous les colorants soufrés est un composé aminé, par oxydation à l'air, ils donnent de l'acide sulfurique libre, comme on l'a constaté dans les teintures sur coton : les sulfures et disulfures devraient donner des acides aminosulfoniques. Si l'on se reporte à la constitution des thio-ozonides, les atomes de soufre unis directement au carbone, après l'oxydation, resteraient combinés, tandis que l'atome de soufre central serait enlevé à l'état d'acide sulfurique. On expliquerait ainsi que le chlorure de chaux détruise les colorants au soufre et qu'il se dégage facilement de l'hydrogène sulfuré quand on les chauffe avec un réducteur, comme le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique. Il n'existe probablement pas d'analyse exacte de colorants au soufre libres, mais le dérivé bisulfitique d'un colorant bleu de cette classe, purifié par recristallisation, a donné à l'analyse des nombres qui correspondent, pour ce colorant, à la formule $C^{11}H^{12}N^2S^3O^1$. La molécule a justement trois atomes de soufre, et il n'y a là rien de contradictoire avec l'hypothèse que le colorant a été formé par l'addition de thio-ozone et une oxydation ultérieure.

Différentes conclusions sont données par l'auteur :

1° Tous ou presque tous les polysulfures simples bien définis sont des thio-ozonates de la formule générale.

2° Les outremers ne sont pas des thio-ozonates: mais des thio-ozonides ;

3° Le soufre fondu, à environ 160°, renferme, outre le thio-ozone S^3, un polymère amorphe et visqueux du soufre octatomique S^8 ;

4° Il existe probablement une forme octatomique de l'oxygène, avec une structure semblable à celle du noyau du soufre.

5° Le caoutchouc vulcanisé est surtout une solution semi-solide de soufre octatomique polymérisé, dans le diméthylecyclo-octadiène polymérisé et son thio-ozonide. La vulcanite est principalement un polythio-ozonide du caoutchouc.

R.

NOIR D'ANILINE (Les nouveaux oxydants et le), par M. **F. ERBAN** (*Chem. Zeit.*, 1908, p. 820).

Les peroxydes, les persulfates, les percarbonates et les perborates alcalins sont des oxydants de date assez récente. L'action des peroxydes, étudiée par Beltzer, est trop rapide, et les noirs d'aniline, obtenus avec eux, sont pauvres et déchargent au frottement ; avec les persulfates, il en est de même, mais à un moindre degré. Si l'on ajoute un persulfate à la solution d'un sel d'aniline, elle devient vert foncé et il se forme un précipité. Les persulfates peuvent dans certains cas remplacer avantageusement les bichromates, quand un traitement avec ceux-ci est appliqué après passage en chambre d'oxydation ou en vapeur.

Les percarbonates se décomposent trop facilement et sont beaucoup trop alcalins pour pouvoir être employés. Finalement, l'auteur a borné ses essais aux *perborates*. Bien qu'on obtienne d'excellents résultats, en particulier au point de vue de la stabilité du bain, il n'a pas été possible de produire un noir convenable sur la fibre. Ni par l'air, ni par la chaleur, on n'arrive à une oxydation complète, et l'augmentation de la quantité de perborate dans le bain pour noir ne fait qu'augmenter l'alcalinité et retarder la formation du noir. Il est probable que les nouveaux oxydants pourraient être employés pour l'oxydation d'autres bases aromatiques que l'aniline, et les persulfates pourraient remplacer l'eau oxygénée pour la production de noirs et de bruns sur cuirs et pour l'oxydation de la paraphénylène-diamine.

R.

TRIPHÉNYLMÉTHYLE incolore et coloré, par M. **J. SCHMIDLIN** (*Berl. Ber.*, 1908, p. 2471).

Le triphénylméthyle existe sous deux modifications isomériques ou tautomériques. On peut les séparer, en se basant sur l'oxydabilité beaucoup plus rapide de la modification jaune. Le triphénylméthyle cristallisé incolore se dissout complètement dans la benzine, le chloroforme et autres dissolvants, en donnant une solution incolore, qui devient jaune en quelques secondes. En agitant le tube à essais, la couleur disparaît, par suite de la transformation du triphénylméthyle jaune en son peroxyde incolore. La coloration revient par le repos et l'on peut répéter l'opération un certain nombre de fois, jusqu'à ce qu'à la fin la solution reste incolore par le repos, par suite de l'oxydation complète du corps jaune.

Il semble donc que dans la liqueur jaune il y ait deux composés chimiques distincts, l'un incolore, l'autre jaune, pouvant se transformer l'un dans l'autre, non seulement en solution, mais encore à l'état solide. L'équilibre est établi, quand il existe un rapport déterminé entre les proportions des deux dérivés, le dérivé coloré représentant environ dix fois la quantité du dérivé incolore: le rapport est indépendant du dissolvant, mais varie avec la température. Les températures élevées favorisent la formation du corps jaune, les températures peu élevées, celle du corps incolore ; une solution jaune orange à 15° devient incolore par refroidissement à — 63°.

Avec le triphénylméthyle cristallisé solide, il s'établit de soi-même un pareil état d'équilibre en quelques heures, et comme le produit incolore est moins facilement soluble que le produit coloré, les cristaux jaunes peuvent être décolorés en les lavant à l'éther ou à la benzine légère et les cristaux restent incolores, aussi longtemps qu'ils sont en contact avec le triphénylméthyle en solution. Mais vient-on à les soustraire à son action, la coloration jaune réapparaît.

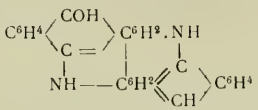
Le dérivé jaune absorbe l'iode beaucoup plus vite que l'autre. L'auteur n'est pas encore arrivé à déterminer avec certitude la structure moléculaire des deux composés.

R.

FLAVANTHRÈNE (Produits de réduction du), par MM. **R. SCHOLL** et **W. NEOVIUS** (*Berl. Ber.*, 1908, p. 2534).

L'auteur, par une réduction modérée au moyen de la poudre de zinc et de la soude, a obtenu déjà l'hydrate

de dihydroflavanthrène et l'hydrate d'α-tétrahydroflavanthrène. Une réduction énergique transforme ces corps en deux nouveaux produits ayant pour composition $C^{28}H^{20}O^3N^2$ et $C^{28}H^{18}O^2N^2$: ils perdent une molécule d'eau à 160°. A l'état libre, ils sont tous les deux bleu foncé, mais, en dissolutions, le premier dans l'eau, le second dans l'alcool alcalinisé, ils présentent une coloration rouge foncé, avec une magnifique fluorescence. Le premier de ces corps semble être l'α-hexahydroflavanthrène, et le second un dérivé hydroxylé de la flavanthrine, déjà décrite, qui peut être appelé *flavanthrinol*. En réduisant l'α-hexahydroflavanthrène, on obtient un mélange d'hydrate de flavanthrinol, de flavanthrine et de son hydrate. La formule qui représente la constitution du flavanthrinol est la suivante :



R.

COLORANTS POUR MORDANTS (Théorie des), par M. **A. WERNER** (*Berl. Ber.*, 1908, p. 1062).

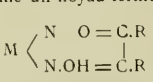
Liebermann et Kostanecki émirent d'abord l'hypothèse que seuls les colorants du groupe de l'anthraquinone, contenant deux groupes hydroxyle en ortho l'un par rapport à l'autre, peuvent se fixer sur mordants.

Plus tard Kostanecki montra que les corps renfermant les groupes NOH et OH en *ortho*, l'un par rapport à l'autre, ou par rapport à l'oxygène, ou le groupe OH dans la position *péri* par rapport au premier ou par rapport à l'oxygène, se fixent aussi sur mordants. Moehlau et Steimmig ont élargi cette règle, en établissant que les composés aromatiques hydroxylés, dans lesquels un hydroxyle est en ortho ou en péri par rapport à un chromophore, sont des colorants pour mordants. Tschugaeff a indiqué que la propriété des isonitrosocétones de se fixer sur les mordants est peut-être due à leur faculté de former des composés cycliques, semblables à des sels.

L'auteur rappelle les composés de Ley, sels moléculaires internes, et en fait la base de sa théorie. Dans les acétonyle-acétonates de platine, obtenus par l'action de l'acétonylacétone sur le chlorure de platine et de potassium, non seulement le chlore dont les liaisons se font par les valences normales, est remplacé, mais le chlorure de potassium reste lié par des valences secondaires.

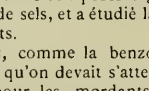
Tschugaeff a montré aussi que les α-dioximes,

réagissent avec les amides métalliques, mais que toujours deux radicaux ammoniacaux sont déplacés, ce qui montre que deux valences secondaires entrent en jeu, et qu'il se forme un noyau fermé.

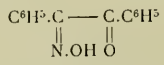


On connaît de nombreux sels moléculaires internes de ce genre, qui ont pour caractères communs la fixation sur le métal à la fois par les valences normales et les valences secondaires, et la formation d'un noyau fermé. Ces sels sont très stables et leur couleur varie d'après la nature des groupes liés par les valences secondaires ; ils sont insolubles, ou à peu près dans l'eau. Ces propriétés sont en général celles des laques colorées et pour établir si la formation des laques colorées est due ou non à la formation de sels moléculaires internes entre le colorant et le mordant, l'auteur a eu recours à certains composés organiques, qui forment cette classe de sels, et a étudié la manière dont ils tirent sur mordants.

Des β-dicétones, comme la benzoylacétone, le dibenzoylméthane, qu'on devait s'attendre à voir posséder de l'affinité pour les mordants, ont donné par teinture sur des mordants de fer des nuances jaune orange. Avec les mordants d'urane, on obtient un jaune pur. La constitution de la combinaison peut être représentée par la formule

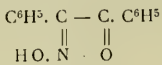


Les benzylmonoximes stéréoisomériques sont intéressantes : le dérivé α,



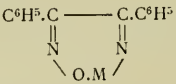
dont la constitution fait prévoir la formation d'un sel et d'une chaîne fermée, donne, par teinture, sur le mordant de cobalt, un jaune orange et, sur le mordant de cuivre, un vert nourri.

La γ-monoxime, dont la structure fait prévoir la possibilité de la formation d'un noyau fermé,

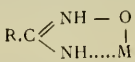


ne teint pas du tout le tissu mordancé.

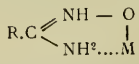
Le sel moléculaire interne, formé par l'α-monoxime, aurait la constitution



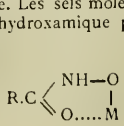
La constitution des sels analogues des amido-oximes serait représentée par les formules :



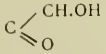
ou



L'acide benzohydroxamique et ses homologues tirent aussi sur mordants, et d'autant mieux que le caractère acide est plus accentué par l'introduction de radicaux négatifs dans la molécule ; par exemple, l'acide *p*-nitrobenzohydroxamique. Les sels moléculaires internes du groupe de l'acide hydroxamique peuvent être représentés ainsi :

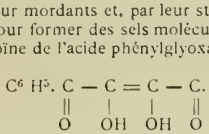


En remplaçant l'azote par le carbone dans le groupe NH, on obtient le groupe caractéristique des Flavonols.



qui tirent sur mordants et, par leur structure, sont tout indiqués pour former des sels moléculaires internes.

La benzoïne de l'acide phénylglyoxalique,



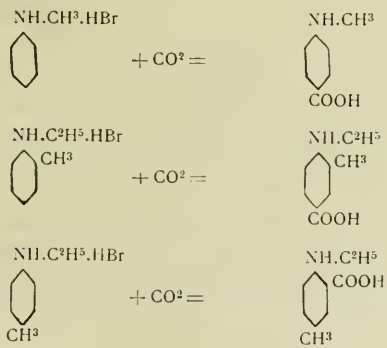
est un colorant pour mordants bien caractérisé : il teint les mordants de la manière suivante : fer, brun noirâtre ; cadmium, rose, chair clair ; zinc, rose chair ; cuivre jaune serin ; urane, rouge brique, nickel et cobalt, rose pâle, etc.

Il résulte de l'ensemble de ces faits que la propriété de tirer sur mordants est certainement fonction de la faculté de former des sels moléculaires internes, et la relation est surtout sensible quand la formation de ces sels coïncide avec celle d'une chaîne à cinq ou six termes.

R.

AMINES AROMATIQUES (Application aux) de la synthèse de l'acide salicylique de Kolbe, par M. **J. HOUBEN** (*Zeits. angew. Chem.*, 1908, p. 2117).

En traitant par l'acide carbonique l'aniline-sodium et l'acétanilide-sodium, il ne se forme pas d'acide anthranilique. En faisant réagir, sur l'aniline, le réactif de Grignard (CH^3MgI), on obtient, à côté de CH^4, un produit intermédiaire C^6H^5NHMgI, qui, avec l'acide carbonique, donne de petites quantités d'acide anthranilique. En chauffant avec CO^2 les sels halogénés des anilines alkylées, il se forme :



Le rendement va jusqu'à 50 p. 100.

R.

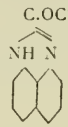
NAPHTALÈNE (Nouveaux noyaux cycliques dans la série de la), par M. **F. SACHS** (*Zeits. angew. Chem.*, 1908, p. 2119).

Les essais ont porté sur la formation de dérivés cycliques de la 1.8.naphtylénediamine.

L'acide sélénique a donné :

L'acide carbonique ne réagit pas : par contre, CS^2 donne :

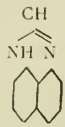
L'éther de l'acide orthocarbonique donne :



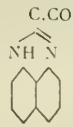
L'acide sulfocyanique donne d'abord :

puis, avec départ de H^2S et formation d'un noyau cyclique :

L'acide formique donne un corps jaune, appelé *périmidine :*

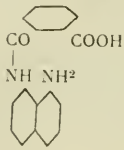


Avec l'éther oxalique, on obtient le corps :

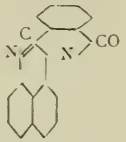


qui, par saponification, perd CO^2 et redonne la périmidine.

Avec l'acide phtalique, il se forme d'abord :



corps qui, en perdant 2 molécules d'eau, donne un noyau fermé, de couleur orange :



L'acide maléique réagit avec explosion. La naphtylènediamine se comporte dans toutes ces réactions comme l'orthodiamine par excellence.

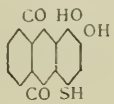
Ces corps ne sont pas des colorants à proprement parler; les dérivés de l'acide phtalique étant insolubles dans l'hydrosulfite, ne tirent pas sur les fibres végétales, mais les dérivés sulfonés teignent la laine en orange.

R.

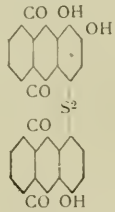
ANTHRAQUINONE (sur les mercaptans de l'), par M. **L. GATTERMANN** (*Zeits. Angew. Chem.*, 1908, p. 2012).

L'auteur, en traitant les diazoïques des aminoanthraquinones par le sulfocyanure de potassium, a obtenu des rhodanides de la série de l'anthraquinone, qui, par saponification alcaline, se transforment facilement en mercaptans correspondants. Ces corps, analogues aux thiophénols, se signalent par la coloration caractéristique de leurs sels alcalins. Par oxydation, ils se transforment facilement en disulfures. L'auteur a préparé ainsi la 1-thioanthraquinone, la dithioquinizarine (1,4) et la dithioanthrarufine (1,5).

L'aminoalizarine a donné la thiopurpurine, qui, par oxydation, fournit le disulfure de l'alizarine.



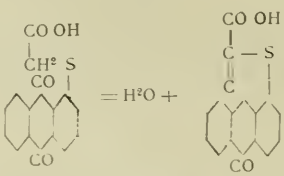
Thiopurpurine



(Disulfure de l'alizarine.)

C'est un colorant pour mordants, comme l'alizarine : les nuances sont peu différentes.

Avec les α-anthraquinones monosubstituées, traitées par l'acide chloracétique, on obtient des acides anthraquinonylethioglycoliques, qui perdent de l'eau facilement, suivant l'équation :

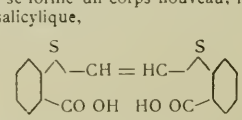


Les thioanthraquinones doivent servir à préparer des colorants pour cuves.

P.

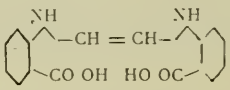
THIOINDIGO (Nouvelle synthèse du), par M. **E. MUNCH** (*Zeits. Angew. Chem.*, 1908, p. 2059).

Le rouge de thioindigo a été découvert par Friedlaender. La B. A. S. F., qui a nommé ce produit *rouge pour cuve*, a trouvé un nouveau procédé de fabrication, qui consiste à faire réagir le dichlorure d'acétylène, Cl. CH = CH. Cl, sur deux molécules d'un sel alcalin de l'acide thiosalicylique : il se sépare deux molécules de chlorure alcalin et il se forme un corps nouveau, l'acide acétylènebisthiosalicylique,

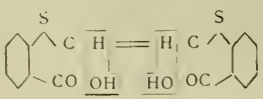


avec le rendement presque quantitatif.

Cette réaction a de quoi surprendre, car on n'est pas parvenu, en faisant réagir le dichlorure d'acétylène sur deux molécules d'acide anthranilique, à obtenir l'acide acétylènebisanthranilique :



L'acide acétylènebisthiosalicylique renferme exactement les 16 atomes de carbone et les 2 atomes de soufre, que demande la constitution du rouge de thioindigo, déjà groupés convenablement pour la synthèse de ce corps. Avec les agents de condensation et, en particulier, l'acide chlorosulfurique, on obtient directement et sans la formation de composés intermédiaires, le thioindigo avec un rendement excellent, d'après le schéma suivant :



La formation de la couleur est extraordinairement rapide.

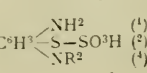
Ce nouveau procédé pour la préparation du rouge de thioindigo se distingue en principe du procédé connu. Avec celui-ci, on part de l'acide phénylthioglycol-o-carbonique (qui correspond à l'acide phénylglycine-o-carbonique du procédé de Heumann pour l'indigo). Par condensation avec les alcalis, on le transforme avec un leuco-dérivé, dont deux molécules sont réunies par l'action d'un oxydant pour former la molécule du thioindigo.

Avec ce nouveau procédé, on part d'un corps qui renferme le squelette complet du colorant à produire, et l'on arrive directement à ce dernier, en employant simplement un agent de condensation acide, sans formation de produits intermédiaires et sans avoir recours à une oxydation.

R.

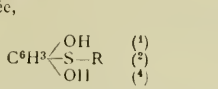
COLORANTS BLEUS SOUFRÉS, par M. **A. BERNTHSEN** (*Zeits. Angew. Chem.*, 1908, p. 2068).

Ces colorants s'obtiennent par l'action des acides *p*-aminodialkylanilinethiosulfoniques

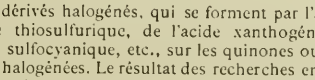


$$C^6H^3 \begin{cases} NH^2 & (1) \\ S-SO^3H & (2) \\ NR^2 & (4) \end{cases}$$

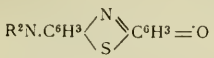
ou des mercaptans correspondants (bisulfites) sur l'hydroquinone soufrée,



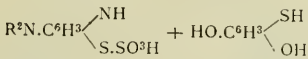
et ses dérivés halogénés, qui se forment par l'action de l'acide thiosulfurique, de l'acide xanthogénique, de l'acide sulfocyanique, etc., sur les quinones ou les quinones halogénées. Le résultat des recherches entreprises sur ce sujet est que ces matières colorantes, sans exception, sont des dérivés une ou plusieurs fois soufrés du violet de méthylène, c'est-à-dire des thiazines, et que le mécanisme de leur formation présente les plus grandes analogies avec celui de la formation du violet de méthylène, qu'on prépare par l'action des acides *p*-aminodialkylanilinethiosulfoniques sur l'hydroquinone, en présence d'air et d'alcali.



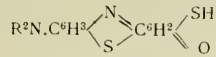
donne :



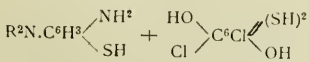
(Violet de méthylène.)



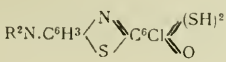
donne de même :



(Mercaptan du violet de méthylène)



donne enfin :



(Dimercaptan du violet de chlorométhylène)

Cette constitution, d'après l'auteur, ne s'appliquerait qu'aux colorants bleus et serait probablement différente pour les colorants soufrés noirs et bruns.

R.

TÉTRAZODIPHÉNILE ET RÉSORCINE (Nouveaux colorants noirs polyazoïques, dérivés du), par M. **L. PAUL** (*Zeits. Angew. Chem.*, 1908, p. 2086).

On sait que, dans la préparation des colorants azoïques, le choix de l'alcali a une influence sur les résultats, au point de vue de la nuance. Comme exemple, on donnera le colorant de benzidine, qu'on prépare avec le tétrazodiphényle et deux molécules de résorcine. Si l'on emploie l'acétate de soude pour la préparation du corps intermédiaire, on obtient un corps insoluble, qui ne réagit pas. Avec le carbonate de soude ou la soude, en présence d'un grand excès de résorcine, on obtient un brun acceptable. L'auteur a étudié la réaction et a trouvé que le colorant normal de résorcine peut, quand l'alcalinité augmente, fixer de plus grandes quantités de tétrazodiphényle. Il se forme un rouge, puis un brun et enfin un noir. Pour teindre le coton en noir, on opère comme suit :

1° Le coton est imprégné d'une solution de résorcine à 10 p. 100, puis exprimé. On le passe dans un mélange de 30 à 40 centimètres cubes de solution concentrée de tétrazodiphényle et de 15 centimètres cubes de soude (1 : 5) : la fibre devient rouge. On tord, lave, exprime et passe dans un mélange de 10 centimètres cubes de tétrazodiphényle et 10 centimètres cubes de soude (1 : 5) pour 2 grammes de coton ;

2° On traite 2 grammes de coton avec une solution de résorcine à 2,5 p. 100. Avec 10 à 15 centimètres cubes de solution de tétrazodiphényle et 10 centimètres cubes de soude (1 : 5), on obtient directement le noir et le bain est complètement épuisé.

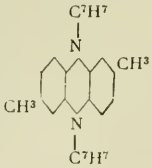
Le noir a toujours un reflet brun et n'est pas susceptible d'applications. Avec la dianisidine, les résultats ne sont pas meilleurs qu'avec la benzidine.

Des essais avec la base de Meldola et la base du bleu solide, au lieu de benzidine, et d'autres diazoïques, comme le nitrodiazobenzène, ont montré que la réaction est générale.

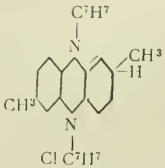
R.

HYDRAZINES (scission des et tétrazones aromatiques), par M. **H. WIELAND** (*Zeits. Angew. Chem.*, 1908, p. 2068).

La tétraphénylhydrazine et ses produits de substitution subissent, sous l'action des acides une scission entre les deux atomes d'azote. Il se forme de la diphénylamine, d'une part, et la deuxième moitié, qui devrait être de la diphénylhydroxylamine ou de la diphénylechloramine, subit une autre modification. Les nouveaux produits sont des dérivés de la phénazine : par exemple, dans le cas de la tétratolylhydrazine, à côté de la dytolylamine, il se forme de la ditolylehydrotolazine, par condensation de deux molécules.



Ces dérivés de la phénazine sont des corps neutres, sans propriétés basiques. Les acides anhydres les transforment en sels d'un ammonium coloré, très stables. Ces sels sont verts dans la série du *p*-tolyle et rouge violet dans la série du *p*-anisyle. Leur constitution répond à la formule :



Avec les alcalis, ils se transforment lentement en phénazine. La décomposition des tétrazones aromatiques $(Ar)^2.N.N = N.N(Ar)^2$ se produit de la même manière, avec dégagement d'azote.

R.

REVUE DES BREVETS

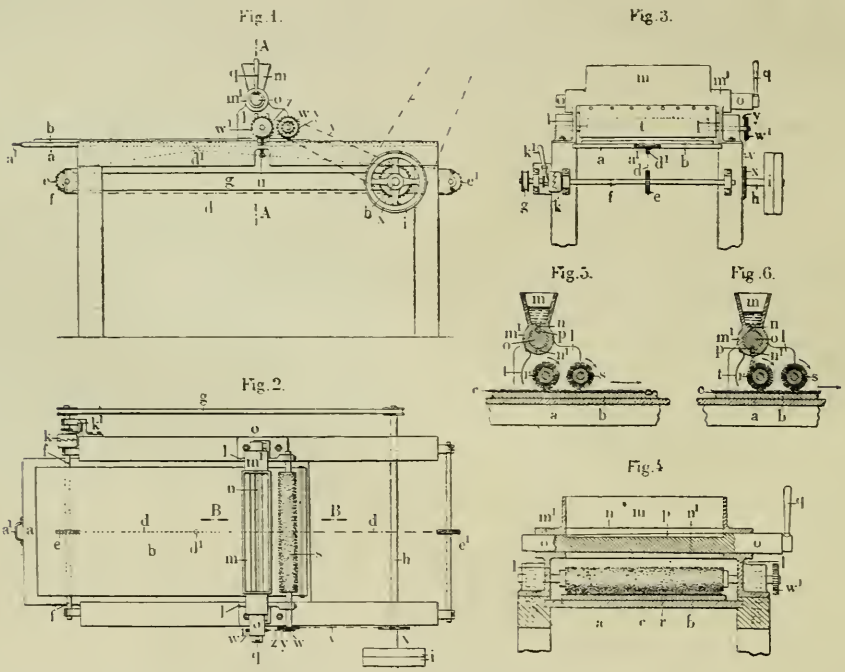
TEINTURE. APPAREILS

PEAUX. — **Machine à teindre les peaux** [*Billaud, Fillias et Cie*] (B. F. 381192, 9 août-30 déc. 1907).

Cette machine comporte une table *a* recevant un châssis *b*, sur lequel la peau *c*, en travail, est tendue et retenue convenablement.

La table et le châssis sont animés d'un mouvement de translation dans le sens des flèches (fig. 5 et 6), à l'aide d'un dispositif d'entraînement comprenant une chaîne sans fin *d* fixée en d^1 et passant sur deux roues *e*, e^1, disposées aux extrémités de cette machine.

La roue *e* reçoit le mouvement de l'arbre *f* sur lequel elle se trouve calée. Cet arbre est, à cet effet, actionné par une courroie sans fin *g*, recevant son mouvement d'un arbre principal *h* mis en marche par une poulie *i* et une courroie *j* transmettant le mouvement d'un moteur quelconque. Un dispositif d'accouplement *k*, placé sur l'arbre *f*, permet de débrayer la table *a*, lorsqu'il y a lieu de la ramener en arrière au moyen de la poignée a^1. Ce débrayage peut se faire soit à la main à l'aide de la poignée k^1, soit mécaniquement.



Machine à teindre les peaux de lapins.

Fig. 1, élévation ; fig. 2, plan ; fig. 3, vue en bout ; fig. 4, la coupe A-A ; fig. 5, coupe BB du distributeur de teinture ; fig. 6, même distributeur de l'évacuation de la teinture.

Entre deux joues *l* se trouve le distributeur de teinture constitué par une sorte de trémie formant, à la partie inférieure, boisseau de robinet m^1, percé de deux lumières nn^1 suivant son axe vertical.

Ce boisseau reçoit une clé de robinet *o*, dans laquelle une rainure *p* (fig. 4), formant récipient, se trouve pratiquée.

Sur un des bouts de la clé *o* règne une manette *q*. En tournant cette manette vers le haut, comme fig. 5, le récipient *p* de la clé se présente sous la lumière de remplissage *n* : puis, en faisant décrire à cette manette une demi-circonférence, le contenu du récipient *p* vient se déverser dans la lumière inférieure n^1 du boisseau afin de tomber sur la brosse distributrice *r*, ainsi que le montre la figure 6 du dessin.

Cette brosse, en tournant, distribue la teinture sur le poil de la peau en travail, et une seconde brosse *s* répartit cette teinture pendant que la peau avance sous ces brosses dans le sens opposé à leur rotation.

Un écran *t* arrête les projections de teinture qui peuvent se produire par suite de la rotation de la brosse distributrice.

Un support à vis *u* permet de régler la hauteur des brosses suivant l'épaisseur du poil que l'on veut teindre.

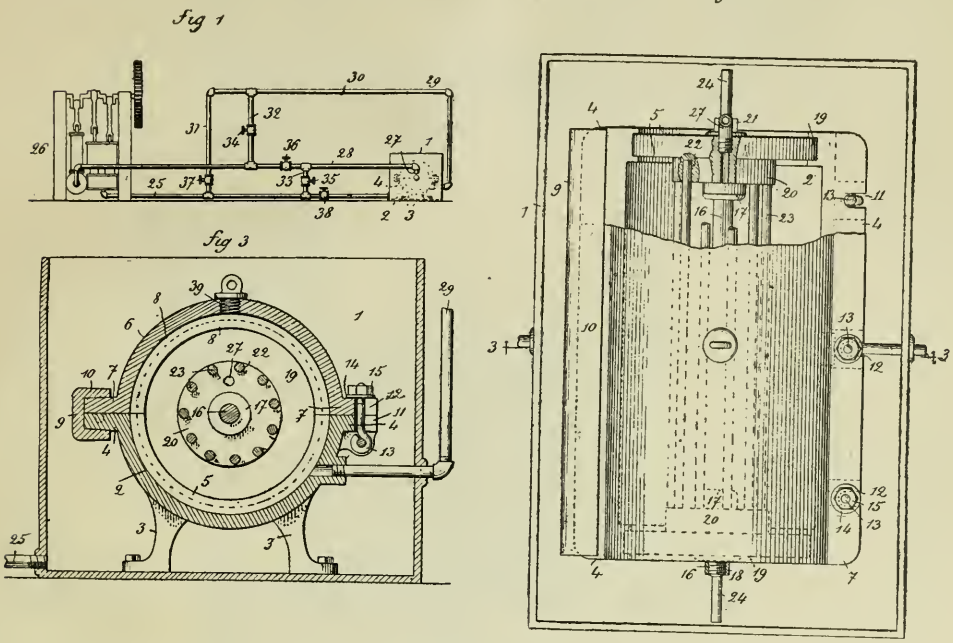
Le mouvement de rotation est donné aux brosses par une transmission allant d'une roue *x*, calée sur l'arbre

de commande *h*, à un pignon *y* monté sur le tourillon avant de la brosse de répartition. Cette dernière brosse commande à son tour la brosse distributrice *r* au moyen d'une transmission *z* passant sur les roues w, w^1.

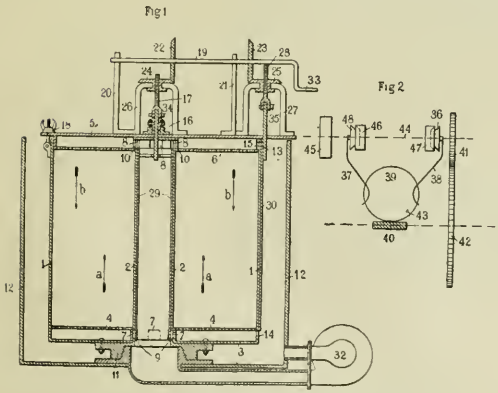
Machine à teindre [*J.-M. Payne et G.-G. Wallace*] (B. F. 390733, 16 avril-13 octobre 1908).

Sur une ensouple 16, on bobine des fils sur les tiges porte-fil 23, puis, l'ensouple remplie, on la met dans le cylindre 2 que l'on ferme hermétiquement avec la partie mobile 6. A l'aide de la tuyauterie de la figure 1, le bain est amené successivement par les tuyaux 25 ou 28.

Appareil à mouvement alternatif du bain pour dégraisser, laver ou teindre les matières textiles [*F. Deshayes*] (B. F. 390895, 4 juin-16 octobre 1908).



Machine à teindre.
Fig. 1. vue d'ensemble de la machine; fig. 2. vue en plan avec coupe partielle; fig. 3, coupe 3,3 de la figure 2.



Appareil alternatif pour laver et teindre.
Fig. 1, élévation-coupe ; fig. 2, vue schématique d'un mouvement de changement automatique.

La caisse est garnie de matières à traiter, on visse le couvercle à l'aide des boulons 18.

Le cylindre 29 ferme les ouvertures 8 et laisse ouvert les ouvertures 7. Le bain, propulsé par la pompe 32, passe par 7 et 9, le faux fond 4 traverse la matière à teindre, puis le faux fond 6 s'échappe dans la cuve de teinture par les ouvertures 13 et 15, d'où la pompe le reprend.

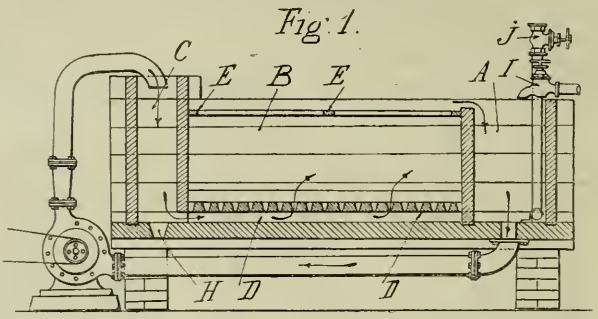
Pour changer la marche du bain, on tourne la manivelle 33, les orifices 7 et 9 se ferment et les ouvertures 8 et 10 s'ouvrent, le bain suit une marche inverse à la précédente.

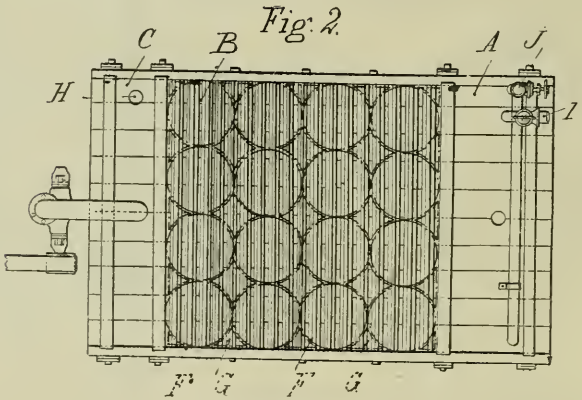
On peut aussi se servir d'un appareil automatique de changement de marche.

Appareil à teindre et à blanchir toutes matières textiles en tous états, peignées, filées en bobines ou en canettes [*H. Bodin et J. Gaudit*] (B. F. 389713, 29 avril-16 septembre 1908).

Le bac A reçoit les bains de teinture, les mordants,

etc., qui sont aspirés par la pompe centrifuge et transportés dans le second compartiment C qui communique avec le troisième compartiment B par-dessous le faux plancher.





Appareil à teindre.
Fig. 1, coupe longitudinale; fig. 2. plan.

C'est en B que s'effectue la teinture.

Pour teindre les bobines (fig. 2), on les place la face en dessus, les vides étant remplis par des sacs en papier. H est une vidange, I un robinet à eau et J un robinet à vapeur.

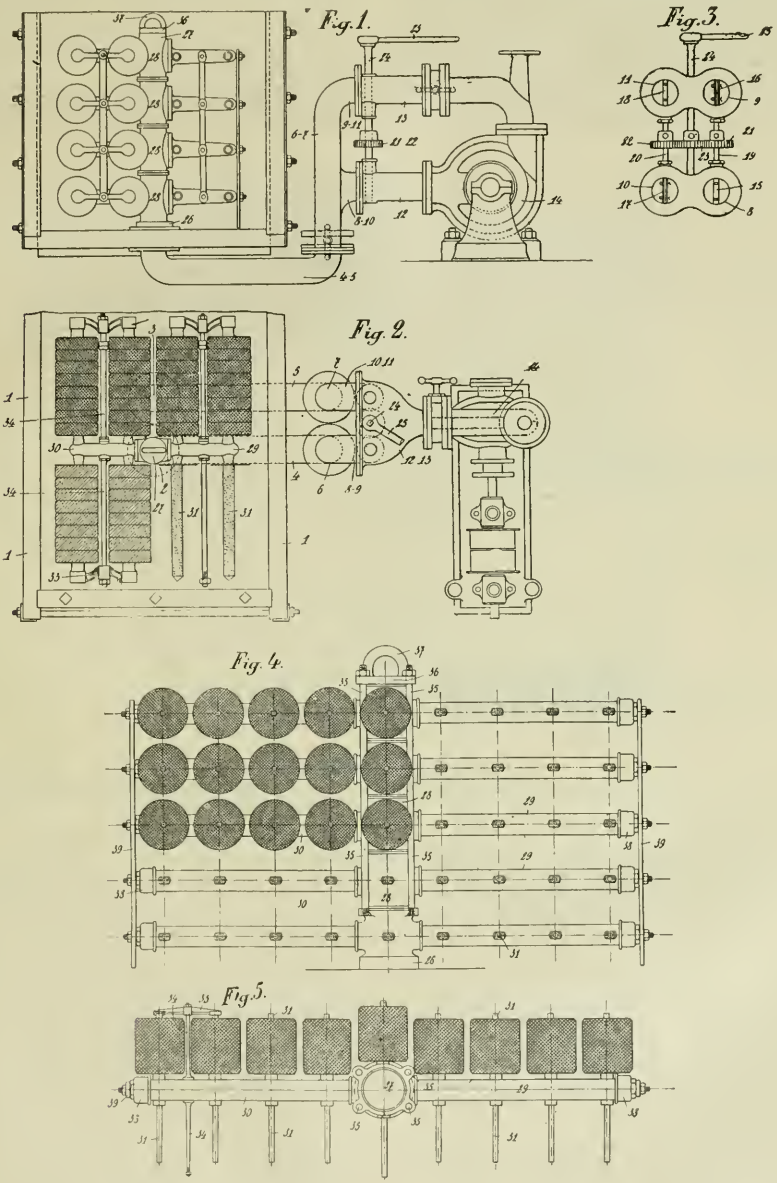
Machine pour le traitement des matières textiles au moyen de liquides en circulation [*G. de Keukelaere*] (B. F. 390653, 29 mai-12 octobre 1908).

Comme le montrent les figures 1 et 2, la machine comporte un bac 1, de construction ordinaire, muni dans le fond de deux orifices 2 et 3, auxquels sont raccordés les tuyaux 4 et 5 de la pompe. Ces tuyaux se raccordent, à leur tour, à des colonnes verticales 6 et 7, munies chacune de deux raccords 8 et 9, pour la colonne verticale 6, et 10 et 11 pour la colonne verticale 7. Les raccords inférieurs 8 et 10 sont réunis par une pièce 12, à l'orifice d'aspiration de la pompe et les raccords supérieurs 9 et 11 sont raccordés à une pièce analogue 13, reliée à l'orifice de refoulement de la pompe 14. Les pièces 12 et 13 sont munies, en regard des orifices 8, 9, 10 et 11, de clapets 15, 16, 17 et 18, susceptibles d'obturer les conduits de raccordement au bac 1. Ces clapets-vannes sont montés par paires, sur des tiges communes 19 et 20 et sont disposés à angle droit, les uns par rapport aux autres, de telle sorte, que lorsque le clapet 15 est fermé, par exemple, le clapet 16 est ouvert, et que lorsque le clapet 17 est ouvert, le clapet 18 est fermé. La position des paires de clapets 15, 16, et 17, 18 est, en outre, inverse, de telle sorte que, lorsque le clapet inférieur 15 est fermé, par exemple, le clapet inférieur 17 est ouvert, et réciproquement. Les tiges 19 et 20, portant les clapets par paires, sont munies de pignons 21 et 22, engrenant avec un pignon central 23, commandé par une tige 24 munie d'un levier de manœuvre 25.

Il est facile, d'après ces explications, de voir que l'on peut, par une simple manœuvre ou rotation d'un quart de tour de levier 25, modifier, à volonté, le sens du courant produit dans le bac 1, par la pompe 14. En effet, si les clapets-vannes 15 et 18 sont fermés, par exemple, et les clapets 16 et 17 ouverts, la pompe aspirera, par

le tuyau 5 et refoulera, par le tuyau 4, au centre du bac 1. Si l'on manœuvre le levier 25, de façon à fermer les clapets 16 et 17 et à ouvrir les clapets 15 et 18, la pompe aspirera, au contraire, par le tuyau 4 et refoulera dans le bac 1, par le tuyau 5.

Cette manœuvre s'effectue avec la plus grande facilité, quelle que soit la pression à laquelle travaille la pompe, attendu que, comme il est facile de s'en rendre compte, la pression est toujours équilibrée sur ces clapets.

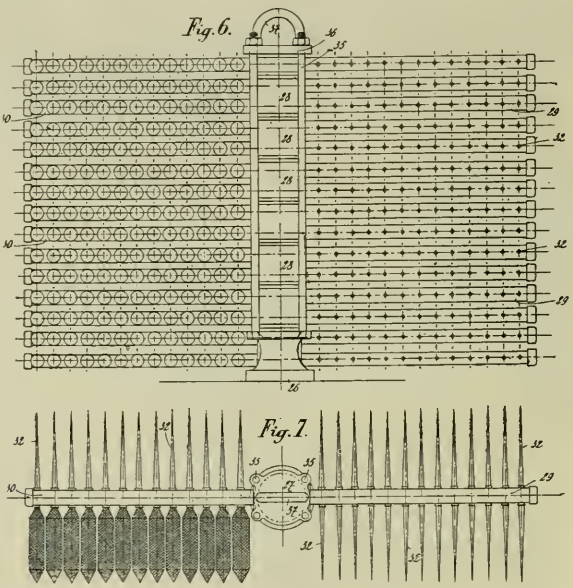


Si, par conséquent, la caisse mobile est fixée dans le bac 1, sur l'orifice central 2, du tuyau 4, le refoulement se fera dans le premier cas par le centre de la caisse mobile, tandis que, dans le second cas, ce sera l'aspira-

tion qui s'effectuera par l'intérieur de cette caisse.

L'orifice 2 du tuyau 4 dans le bac 1 est pourvu d'un raccord sur lequel s'emboîte un raccord correspondant 26, placé à la partie inférieure de la caisse mobile. Conformément à l'invention, et quelle que soit la forme des matières textiles à traiter, la caisse mobile est constituée par une colonne centrale 27, formée d'un certain nombre d'éléments identiques 28 s'emboîtant les uns dans les autres, au moyen de joints mâles et femelles. Chacun de ces éléments 28 porte deux bras latéraux 29 et 30, formant tuyaux et sur lesquels sont fixés les tuyaux perforés 31 (fig. 2, 4 et 5) ou les broches 32 destinés à recevoir les canettes. Les figures 2, 4 et 5 montrent plus spécialement les dispositions adoptées pour différents genres de bobines. Dans cette disposition, les bobines sont glissées ou enfilées sur les tubes perforés 31, et sont maintenues par des étriers 33, fixés sur des tiges 34, placées entre deux tubes perforés 31 consécutifs.

L'ensemble de la caisse mobile (qui n'est plus, à proprement parler, une caisse comme dans les machines ordinaires, mais bien une colonne centrale, pourvue de



Machine à teindre à circulation.

Fig. 1, élévation de face ; fig. 2, vue en plan ; fig. 4 et 5, élévation et plan de la caisse mobile pour un autre genre de bobines ; fig. 6 et 7, élévation et plan d'un appareil pour canettes.

bras de distribution) est maintenu au moyen de boulons 35 (fig. 4) et l'extrémité supérieure de la colonne 27 est fermée par un couvercle 36 pourvu d'un crochet 37 permettant le soulèvement aisé de l'ensemble de la caisse au moyen d'un appareil de levage quelconque.

Il est facile de constater, par l'examen des figures 2 à 7, que la construction de la caisse mobile peut varier dans ses détails, suivant l'application spéciale à réaliser. C'est ainsi, par exemple, que la figure 2 montre des branchements latéraux, de construction spéciale, tandis que les figures 4 et 5 montrent des branchements formés de simples tuyaux droits, fermés aux extrémités par des chapeaux 38 réunis par des traverses 39, maintenues au moyen d'écrous.

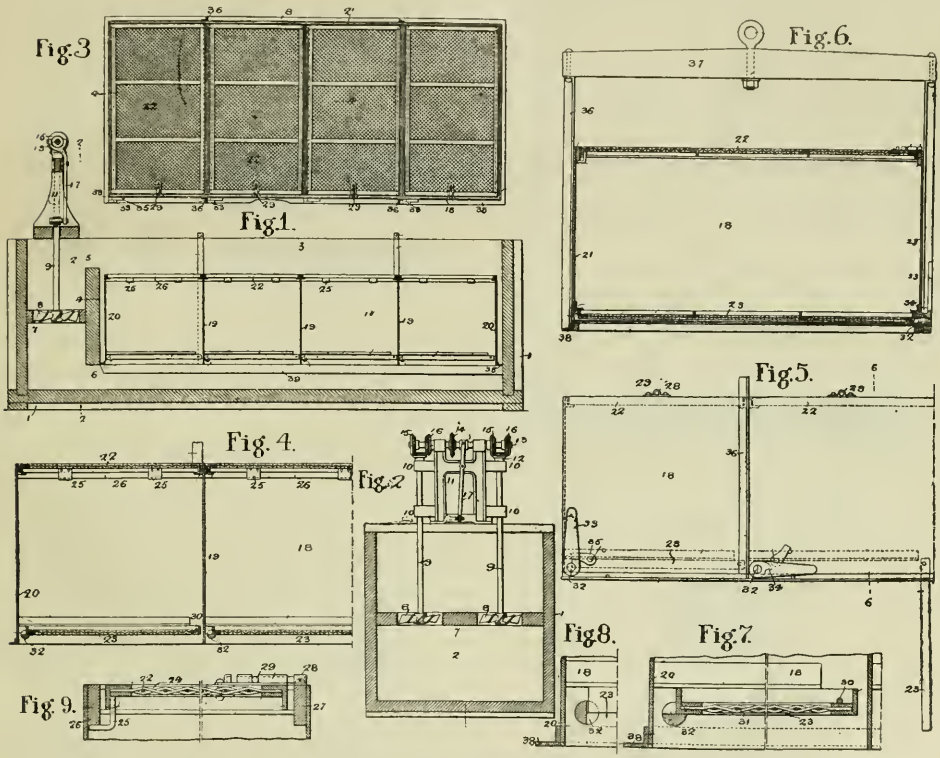
Perfectionnements aux machines à teindre [*Hussong dyeing machine Company*· (B. F. 390885, 3 juin-16 octobre 1908).

1 est la cuve ayant deux compartiments 2 et 3 séparés par une cloison verticale 4 déterminant des passages supérieur et inférieur 5 et 6 pour l'écoulement du liquide d'un compartiment à l'autre. Dans le compartiment 2 est une cloison transversale 7 ayant deux orifices, dans l'exemple considéré, dans lesquels sont disposées des roues à palettes de circulation 8, dont chacune est montée sur un arbre vertical 9 tourillonné dans des coussinets 10 sur un bâti 11 et portant à son extrémité supérieure un pignon d'angle 12.

Dans des coussinets montés sur le bâti est un arbre horizontal 13 ayant une roue dentée 14 actionnée de toute manière convenable; cet arbre porte à ses extrémités deux pignons d'angle 15 et 16, dont l'un ou l'autre peut être mis en prise avec les pignons d'angle 12 en déplaçant longitudinalement l'arbre 13 : ce déplacement peut être effectué au moyen d'un levier à fourche 17 actionné de toute manière convenable pour déplacer l'arbre d'une position à l'autre et l'y fixer ; ce dispositif permet de changer le sens de rotation des roues de circulation 8 pour inverser le sens d'écoulement du liquide et le liquide peut circuler soit au-dessus de la cloison 4 pour se diriger en bas dans la section 3 de la cuve en s'écoulant sous la

cloison, ou bien il peut s'écouler sous la cloison en se dirigeant en haut dans la section 3 et par-dessus la cloison dans la section 2. Le changement de sens de la circulation peut être effectué à des intervalles qui dépendent de la nature de la matière à teindre et du liquide tinctorial.

18 est une cage divisée en une série de compartiments par des cloisons transversales 19. Les cloisons et les extrémités 20 de la cage sont des parois pleines ainsi que les côtés 21, de sorte que chaque compartiment de la cage est entièrement séparé et distinct des autres compartiments, mais les cloisons peuvent être perforées dans certains cas, si on le désire. La cage est fermée dans le haut par des cadres 22 amovibles ou pivotants et dans le bas par des cadres pivotants ou portes 23. Dans l'exemple représenté, les cadres 22 sont amovibles (fig. 3 et 9). Chaque cadre recouvre un compartiment de la cage 3 et chaque cadre est garni de toiles métalliques ou grillages 24. A un bord de chaque grillage sont fixés des rebords 25, qui s'engagent avec une barre 26 sur le bord intérieur des parois latérales de la cage. Sur le bord opposé de la cage est



une barre 27 ayant un coussinet 28 dans lequel est adaptée une barre formant verrou 29 monté dans un support fixé au cadre 22. Chaque cadre, dans l'exemple représenté, est établi en métal et les côtés sont formés de cornières. Les grillages sont fixés au cadre par des barres plates. Le cadre repose sur les cornières fixées à la plaque d'extrémité et les plaques de cloison, de sorte que, lorsque chaque cadre est en place, il repose solidement sur la partie supérieure de la cage et il est maintenu en position par le rebord saillant 25 et le verrou.

Chaque cadre inférieur 23 est établi en forme d'une porte montée à charnière en 30 (fig. 5) et le grillage 31 est fixé au cadre de la même manière que pour les cadres 22 et le cadre de porte est également établi en cornière. Le pivot de chaque porte est agencé de telle manière et la porte proportionnée par rapport à l'ouverture de la cage qu'elle peut pivoter librement quand elle est ouverte. Le pivot s'étend de préférence d'un côté à l'autre de la cage, mais, dans quelques cas, il peut y avoir deux pivots, un de chaque côté, si l'on désire. Les portes ou cadres 23 sont maintenus en position fermée au moyen d'une barre-verrou 32 (fig. 7 et 8), le corps de la barre étant réduit à un demi-rond, tandis que la partie tourillonnée dans la cage est ronde. Par cette construction, en faisant tourner la barre d'un quart de tour comme il est montré figure 8, la porte du cadre peut être rendue libre et tourner sur son pivot et quand la porte est poussée en position de fermeture et que l'on a tourné la barre d'un quart de tour, elle s'étend sous le bord de la porte, comme on le voit figure 7.

Le fonctionnement est le suivant :

Les cadres 22 sont enlevés de la cage 18 ; les parties inférieures 23 étant fermées, les matières à teindre sont placées dans les compartiments de la cuve. Les cadres

sont alors mis en place et fixés ; on adapte alors aux barres transversales 37 les crochets du mécanisme de levage et on abaisse la cage dans la cuve, comme l'indique la figure 1.

La liqueur contenue dans la cuve est alors mise en circulation par le dispositif décrit et la circulation est effectuée en dessous de la cage, vers le haut à travers les matières, ou en dessus de la cage et vers le bas comme on le désire, ou bien la circulation peut être faite d'abord dans un sens et ensuite dans l'autre en agissant sur le mécanisme d'inversion de circulation montré dans les figures 1 et 2 ; la cage est supportée par un rebord 39 suffisamment élevé au-dessus du fond de la cuve pour permettre la libre circulation du liquide au-dessous de la cage.

Dispositif pour la teinture en bobines croisées par éjection de bain [*J.-B. Jacob et fils*] (B. F. 390950, 5 mai-17 octobre 1908).

L'appareil se compose d'un bac à double fond, divisé en deux compartiments, 1 et 2. Les bobines sont posées sur une plaque 4, entourée de trous 5, et recouvertes d'un chapeau 6. Le bac garni, une claie 7 est déposée sur les chapeaux et pressée par les vis 8. Les bobines

FIG 1

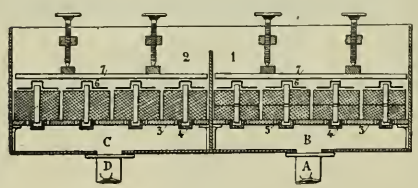
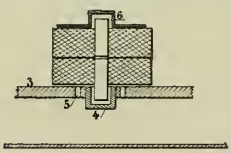


FIG 2



Dispositifs pour teinture.
Fig. 1, coupe verticale ; fig. 2, coupe partielle.

se croisent légèrement et les extrémités des bobinots s'encastrent dans les godets 4 et les chapeaux 6.

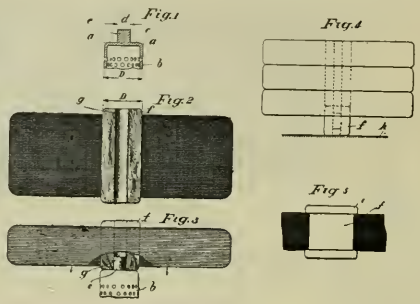
Une pompe à double effet fait arriver le liquide en A dans la chambre B, il passe par les trous 5 des godets 4 et au travers des bobines monte pour se répandre dans le deuxième compartiment. Il traverse les bobines en descendant, passe par 5 pour arriver en C, d'où il est aspiré en D.

Perfectionnements apportés aux machines à teindre les bobines Ryo, Soleil et bobines similaires [*H. Krantz*] (B. F. 391008, 6 juin-21 octobre 1908).

Ainsi que le montre la figure 1, le tube perforé *b*, en nickeline, de la machine à teindre, est fermé à son extrémité supérieure par un fond droit *c*, dont l'arête *a* est arrondie. Le diamètre extérieur D du tube *b* correspond au diamètre extérieur D du mandrin normal *f* d'une bobine Ryo (voir fig. 2). Le fond *c* porte en son centre un court mamelon cylindrique *e*, dont le diamètre *d* est tel qu'il puisse être engagé à frottement doux dans le passage *g* du mandrin *f* de la bobine.

L'embrochage des bobines sur les tubes perforés construits d'après le principe de la présente invention s'effectue de la manière suivante :

On place le mandrin normal *f* sur la tête du tube décrit ci-dessus. Comme le passage *g* correspond au mamelon *e*, la bobine Ryo est toujours placée concen-



Machine à teindre.
Fig. 1, coupe de la tête d'un des tubes ; fig. 2, coupe par l'axe d'une bobine Ryo ; fig. 3, embrochement d'une bobine sur la tête du tube de la figure 1 ; fig. 4, reprise des bobines après teinture ; fig. 5, coupe d'une bobine Ryo à mandrin à rebords.

triquement sur le tube. L'arête supérieure arrondie *a* du tube permet de glisser la bobine sur ce dernier, sans que les fils soient le moins du monde endommagés.

La reprise après teinture des bobines s'effectue en engageant le mamelon du tube dans le passage du mandrin normal placé sur une table *h* et en faisant glisser la bobine du tube sur le mandrin. Il est à recommander d'arrondir également les arêtes des mandrins, pour permettre de glisser les bobines du tube sur le mandrin avec sûreté et sans endommager en aucune façon les fils. Les mandrins *f* peuvent être faits en bois ou encore en métal ; ils peuvent, dans ce dernier cas, être creux ou pleins. Il est loisible aussi de les munir de rebords *i*, destinés à empêcher les bobines de glisser du mandrin pendant le transport. Ces mandrins à rebords sont également d'un usage courant. Une telle bobine à mandrin à rebords a été représentée par la figure 5.

TEINTURE. — **Production de mélanges de laines solides à la lumière** [*Cassella*] (1re add. 9285, du 17 juillet 1907-29 septembre 1908, au B. F. 388442) (1).

Au lieu d'hydroxydes, on emploie des combinaisons sulfurées et sulfocyanées.

Ex. : On fait bouillir la laine, 1 heure, avec 4 à 6 p. 100 tartre émétique ; on unit et traite une demi-heure, à 40-60° C., dans un bain de thiosulfate de sodium ; le sulfure d'antimoine formé teint la laine en jaune rougeâtre.

En employant le sulfate de cuivre et le sulfocyanure d'ammonium, on teint la laine en olive jaunâtre.

(1) Voir *R. G. M. C.*, t. XII, 1908, p. 305.

Cette application de réactions classiques à la teinture de la laine est-elle brevetable ?

Procédé de fixation de laques au chrome sur fibre textile à l'aide de chromate d'ammonium [*Bayer*] (B. F. 391388, 16 mai-30 octobre 1908).

Ex. : On mélange :
2 p. *p*-phénylènediamine ;
95 p. épaississant d'amidon ;
2-3 p. chromate d'ammonium.

On imprime, sèche, vaporise ou laisse à l'air. On a un colorant brun. On peut nuancer avec une couleur à mordant.

La nouveauté serait l'emploi du chromate d'ammonium, qui fournit des nuances plus solides et plus foncées.

IMPRESSION. — **Procédé et appareils pour l'impression de tissus** [*F. Rose*] (1re add. 9355, du 9 mai-19 octobre 1908, au B. F. 349138) (1).

On combine une plaque ayant des goujons gravés avec une plaque gravée ayant des ouvertures plus grandes que les goujons correspondants ; ces deux plaques étant encrées séparément à l'aide de contre-plaques particulières à emboîtement exact et étant ensuite superposées pour servir à l'impression et au gaufrage simultanés.

Procédé d'impression du coton à l'aide des colorants soufrés [*Bayer*] (B. F. 389590, 24 avril-2 septembre 1908).

L'emploi, comme épaississant, d'amidon grillé traité par un alcali, permet d'obtenir, avec ces colorants soufrés, des nuances belles et intenses.

Ex. : Mélanger :
80 gr. noir katiguène T (sans sulfure) ;
200 c.c. eau chaude ;
40-50 gr. glucose.
150 centimètres cubes de lessive de soude à 40° B.

Maintenir, à 55-75° C., 1 à 2 heures, jusqu'à réduction et dissolution complètes. Laisser en repos 24 heures et ajouter, en agitant, à 50-55° C., 1 à 2 heures :
400-500 grammes épaississant amidon.
Laisser en repos 24 heures, puis ajouter :
50-100 centimètres cubes lessive de soude à 40° B. et
20-30 grammes glucose.

Imprimer, vaporiser 4 à 5 heures sans air, etc.

L'épaississant se prépare en chauffant 40 grammes d'amidon, 600 centimètres cubes d'eau et 10 centimètres cubes de lessive de soude à 40° B., chauffer jusqu'à limpidité, puis agiter pendant le refroidissement.

BLANCHIMENT. — **Procédé électro-chimique du blanchiment** [*E.-A. Pouzenc*] (B. F. 390891, 5 juin-16 octobre 1908). (Voir *R. G. M. C.*, n° 145, p. 3.)

Procédé de blanchiment. — [*Kirchhoff et Neirath*] (B. F. 390154, 20 juillet 1907-28 septembre 1908).

(Voir *Revue du blanchiment, du blanchissage et des apprêts*, n° 1).

(1) Pour le brevet principal 349138, voir *R. G. M. C.*, t. IX, 1905, p. 179.

PRODUITS CHIMIQUES

Production de formaldéhyde gazeuse [*F. Bayer*] (2° add. 9296, du 18 avril-29 septembre, au B. F. 366505) 1).

Au lieu de faire agir sur le trioxyméthylène les peracides dérivés des peroxydes de métaux à réaction alcaline, on fait agir les sels de l'acide permanganique.

Ex. : parties égales de permanganate de potassium MnO^4K, de NaOH et de paraformaldéhyde sont mélangées et traitées avec deux fois la quantité d'eau. Il se dégage de la vapeur d'eau et de la formaldéhyde.

Procédé pour la séparation d'ortho et de para chlorobenzaldéhyde [*Meister*] (B. F. 389750, 30 avril-16 septembre 1908).

On soumet à la distillation fractionnée le mélange d'*o* et de *p*-chlorobenzaldéhyde obtenu au moyen du toluène chloré. Les fractions initiales s'enrichissent en *o*-chlorobenzène, et les fractions finales en *p*-chloro-benzaldéhyde.

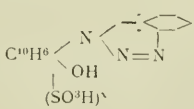
Le mélange liquide des deux aldéhydes, refroidi à — 4° C., est essoré et le liquide qui passe est soumis à une nouvelle distillation fractionnée et les portions obtenues sont refroidies à — 20° C.

On sépare ainsi l'*o*-benzaldéhyde des fractions initiales, et la *p*-benzaldéhyde des fractions finales. Les aldéhydes pures sont obtenues par essorage un peu au-dessous de 0° C.

Le point de fusion de l'*o*-chlorobenzaldéhyde est à + 11° C. et non — 4° C., comme il est indiqué dans la littérature.

AZOÏQUES. — **Procédé de préparation d'acides amino-arylazimino-naphtol sulfoniques et de matières qui en dérivent** [*Soc. ind. chim. Bâle*] (B. F. 390223, 22 juillet 1907-30 septembre 1908).

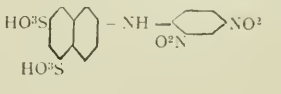
La combinaison des dérivés arylazimino :



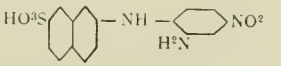
avec les diazoïques fournit des colorants directs teignant le coton du rouge jaune au rouge bleu.

Les arylazimino n'ont pas encore été décrits ; les diverses phases de leur préparation sont :

1° Condensation de la β-naphtylamine disulfo avec le 2-4-dinitro 1-chloro benzène ;

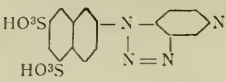


2° Réduction partielle :

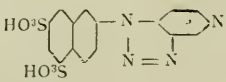


(1) 1re add. 7824. *R. G. M. C.*, t. XI, 1907, p. 285.

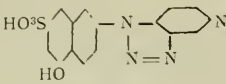
3° Action de l'acide nitreux :



4° Réduction :

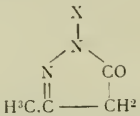


5° Fusion alcaline :



Procédé pour la fabrication d'acides sulfoniques de naphtylpyrazoline et de colorants azoïques qui en dérivent [*Bayer*] (B. F. 391456, 15 juin-2 novembre 1908).

La condensation des sulfohydrazines dérivées des naphtylamines sulfo avec l'éther acétylacétique fournit des dérivés du type :



Ces pyrazolones combinés aux diazoïques fournissent des colorants teignant la laine en jaune orangé et rouge.

Avec la benzidine azosalicylique, on a un orangé, etc.

Procédé pour la fabrication de colorants jaunes pour laine [*Sandoz*] (1re add. 9331, du 18 mai-8 octobre 1908, au B. F. 387245) (1).

On remplace le 1-*o*-*m*-dichlor-*p*-sulfophényl 5-pyrazolène 3-carboxylique par le 1-*o*-*m*-dichlor-*p*-sulfophényl 3-méthyl-pyrazolone (condensation du 2-5-dichlor-phénylhydrazine 4-sulfo avec l'éther acétylacétique). Les colorants jaunes obtenus avec les diazoïques surpassent encore, en solidité à la lumière, ceux du brevet principal.

AZOÏQUES-LAQUES. — **Production de colorants mono-azoïques se prêtant particulièrement à la fabrication de laques** [*Badische*] (B. F. 391155, 29 mai-24 octobre 1908).

Le 3-chloro 6-nitraniline 6-sulfo donne un diazoïque peu soluble dans l'eau; néanmoins, délayé dans l'eau, il se combine au β-naphtol ou à ses dérivés 6 ou 3-6-disulfonique pour former des azoïques se prêtant particulièrement à la fabrication de laques colorées.

OXAZINES. — **Production d'un nouveau colorant de la série des oxazines** [*Bayer*] (B. F. 391241).

Le brevet 391241 indique que les gallocyanines (nitrosodiméthylaniline + acide gallique ou éther gallique) ne se laissent pas sulfoner à froid ou à chaud. Or, le *bleu Célestine* (nitrosodiéthylaniline + acide gallamique) traité par le chlorosulfurique fournit un acide sulfonique teignant les mordants de chrome en bleu pur.

(1 Pour le B. F. 387245, voir *R. G. M. C.*, t. XII, 1908, p. 249.

INDIGO. — **Production de leuco-dérivés des colorants indigotiques** [*Badische*] (B. F. 390455, 21 mai-6 octobre 1908).

On opère la réduction en présence d'alcool qui dissout le leuco, tandis que les sels formés restent insolubles pour la plus grande partie, d'où possibilité d'avoir un indigo blanc riche et cristallin.

THIOINDIGO. — **Production de colorants halogènes teignant en cuve à la manière de l'indigo** [*Soc. ind. chim. Bâle*] (3e add. 9288 du 19 juillet-29 septembre 1908 au B. F. 372627) (1).

Le dérivé dibromé venant de la bromuration du colorant : $H^4C^6 \left\langle \begin{matrix} S \\ CO \end{matrix} \right\rangle C = C \left\langle \begin{matrix} C^6H^4 \\ CO \end{matrix} \right\rangle NH$ peut aussi s'obtenir par condensation du 3-oxy-1-thionaphtène avec la dibromoisatine, ou en remplaçant l'isatine dans l'addition 7342 du B. F. 362876 par la dibromisatine.

D'où la preuve que, dans la bromuration du colorant ci-dessus, les deux atomes de brome entrent dans le radical isatine.

Procédé de fabrication de matières colorantes de la série des thioindigos [*Meister*] (B. F. 389649, 4 juillet 1907-14 septembre 1908).

Dans la préparation du thioindigo, en chauffant le thiosalicylique avec du nitrobenzène (B. F. 362876) il doit se former, en premier lieu, de l'α-oxythionaphtène que l'action oxydante du nitrobenzène transforme en thioindigo.

Les nitrohydrocarbures sulfonés ne produisent cette oxydation, dans de bonnes conditions, qu'en présence de sulfures alcalins.

Procédé de production de couleurs rouges formant cuve [*Bayer*] (B. F. 390352, 18 mai-3 octobre 1908).

Substitution de l'acide sulfurique monohydraté par l'acide chlorosulfurique dans la préparation de colorants rouges à cuve, à l'aide des phénylthioglycoliques.

Procédé de fabrication de matières colorantes formant cuve [*Meister*] (B. F. 390484 du 29 juillet-6 octobre 1908).

On part des produits de substitution *m* ou *p*-amino du phénylthioglycol *o*-carboxylique ou dérivés acidylés comme par exemple :

$$C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} CO.OH.\underline{6} \\ SCH^2CO.OH\ \underline{1} \\ NHCOCH^3\ \underline{3}\ \text{ou}\ \underline{4} \end{matrix} \right.$$

On condense ces acides, ou leurs éthers, au moyen d'alcalis caustiques et on oxyde le *m* ou *p*-amino-oxythionaphtène carboxylique obtenu (colorant brun ou noir).

On peut aussi chauffer les acides ou leurs éthers avec

1 B. F. 372627, voir *R. G. M. C.*, t. XI, 1907, p. 216.

une solution de bisulfite à 150-180° C. (colorants bruns à violets et noirs), ou avec un nitrohydrocarbure (colorants brun rouge ou violets), ou enfin avec du soufre.

En traitant, par des halogènes, le colorant, on le transforme en orangé ; le colorant noir dérivé du *p*-amino-oxythionaphtène reste noir.

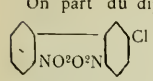
THIAZINES. — **Production de colorants de la série des thiazines** [*Soc. ind. chim. Bâle*] (B. F. 389654, du 5 juillet 1907-15 septembre 1908).

Le bleu méthylène oxydé en solution neutre ou alcaline se transforme en nouveaux colorants, plus rougeâtres, plus riches et plus solides au chlore. Ces colorants seraient différents de ceux du B. F. 184445 obtenus avec des agents oxydants acides ; ils seraient aussi différents des thionines partiellement alcoylées.

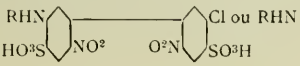
L'action des oxydants produirait donc l'addition d'oxygène à l'atome de soufre. L'oxydant employé est le permanganate.

Colorants teignant la fibre végétale sans mordants [*L. Haas*] (B. F. 390715, 5 août-13 octobre 1908).

On part du diphényle di-*o*-dinitro-di-*m*-dichlore :



que l'on sulfone puis traite par une ou deux molécules de bases ou d'aminophénols. Les produits formés, du type :



sont chauffés à 100-250° C., avec des polysulfures.

On obtient ainsi des colorants violets, bleus ou noirs, teignant directement le coton.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Production de colorants de la série du triphénylméthane susceptibles d'être chromés sur la fibre** [*Soc. ind. chim. Bâle*] (B. F. 391221, 23 août 1907-26 octobre 1908).

Le colorant rouge obtenu en chauffant la *p*-nitrobenzaldéhyde avec 2 molécules d'acide salicylique, en présence d'acide sulfurique, n'a pas eu d'application à cause de son peu de solubilité et de solidité au lavage et au foulon (D. P. 75803).

Au contraire, les colorants dérivés de la *p*-nitro-o-sulfobenzaldéhyde et de l'*o*-crésotinique sont facilement solubles et solides au lavage et au foulon. La nuance va du violet rouge au bleu et est d'autant plus rouge que la réduction du groupe nitro est avancée.

ANTHRACÈNE. — **Production de colorants de la série anthracénique teignant sur cuve** [*Badische*] (B. F. 390677, 29 mai-12 octobre 1908).

Ex. : faire bouillir 5 à 7 heures :

14 kilogrammes 1-méthylamino-6-chloranthraquinone ;
12 — 1-aminoanthraquinone ;
250 — nitrobenzène ;
7 — soude calcinée ;
0 kgr. 5 oxyde de cuivre.

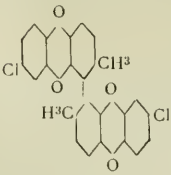
Après refroidissement, on essore, lave à l'alcool puis à l'acide chlorhydrique. Le colorant teint, sur cuve, le coton en rouge brun.

Avec la 2-chloro-5-antraquinone et le 5-amino-6-méthylaminoanthraquinone, on a un bordeaux.

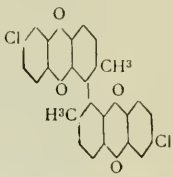
Production de nouveaux composés anthracéniques [*Badische*] (2e add. 9312, du 11 mai-8 octobre 1908, au B. F. 357239) (1).

En prenant des dérivés halogènes en position β du 2-2-diméthyl dianthraquinonyle dans lesquels l'halogène n'est pas dans le même noyau que le groupe méthylique, on obtient des orangés rougeâtres.

Ces dérivés sont :



et



Production des colorants rouges teignant sur cuve (2e add. 9294, du 1er avril-29 septembre 1908, au B. F. 365920) (2).

Faire bouillir pendant 4 à 8 heures :

15 kilogrammes 1-amino-6-chloranthraquinone ;
150 — nitrobenzène ;
4 — soude calcinée ;
0 kgr. 300 oxyde de cuivre.

Les colorants obtenus teignent le coton sur cuve du rouge jaune au rouge bordeaux.

3e add. 9395 du 29 mai-19 octobre 1908.

Condensation des anthraquinones dihalogénées en β-β avec des dérivés de la 1-amino-anthraquinone autres que les 6 ou 7 halogéno-1-amino-anthraquinones substituées dans le noyau non amino.

Ex. : faire bouillir :

5 kgr. 600 2-6-dichloranthraquinone ;
10 — 1-amino-6-méthylamino-anthraquinone ;
160 — nitrobenzène ;
0 — 400 oxyde de cuivre ;
1 — soude calcinée.

Après refroidissement, on essore le colorant, élimine le nitrobenzène par lavage à l'alcool.

Procédé pour la production de nouveaux dérivés de la série de l'anthraquinone [*Bayer*] (B. F. 300157, 17 mai-28 septembre 1908).

On fait bouillir, 4 heures, 10 kilogrammes 2-chloroanthraquinone, 50 kilogrammes sulfure de sodium cristallisé, 6 kilogrammes soufre, 100 kilogrammes alcool à 50 p. 100. Par refroidissement, on obtient des cristaux à éclat bronzé se dissolvant en rouge, dans l'eau. Cette solution teint directement le coton en rouge terne virant au vert jaune par oxydation à l'air.

Le produit dérivé de la β-chloroanthraquinone teint le coton en jaune, celui dérivé de 1-chloro 4-oxyanthraquinone teint le coton en rouge saumon.

Avec le 1-amino 2-4-dibromoanthraquinone, on obtient un colorant teignant le coton en rouge violacé ; avec la 4-bromo-1-anthrapyridone, on a un colorant formant cuve et teignant le coton en jaune.

(1) Voir *R. G. M. C.*, t. XI, 1907, p. 53.
(2) Voir *R. G. M. C.*, t. XI, 1907, p. 53 ; 1re addition 7363, t. XI, 1907, p. 284.

DIVERS. — **Procédé pour la production de colorants directs pour coton dérivés de corps amino-azoïques et des acides dinitrostilbendisulfonique ou dinitro-dibenzyl-disulfonique** *Cassella*] (B. F. 391475, 30 août 1907-2 novembre 1908).

Action du dinitrostilbène ou du dinitro-dibenzyl-disulfonique sur les acides sulfoniques des colorants amino-azoïques en présence de soude. Les colorants formés varient de l'orangé ou orangé rougeâtre jusqu'au brun. La durée de la réaction et la température exerçant une influence sur la nuance.

Ex. : 47 kgr. 4 sel sodique du dinitrostilbèndisulfonique.

32 kgr. 7 sulfanilique azo-2-naphtylamine, 500 litres d'eau.

50 kilogrammes de soude caustique à 40° B., sont chauffés au bouillon 3 à 4 heures. Après refroidissement et neutralisation, on précipite par le sel ; le colorant formé, il teint le coton en rouge orangé.

Colorants pour fibres animales, et combinaisons, procédés et applications permettant d'obtenir ces colorants [*R. Vidal*] (B. F. 391465, 29 août 1907-2 novembre 1908).

On combine des diamines avec elles-mêmes ou à un phénol. Les combinaisons, oxydées en solution aqueuse par du bichromate, fournissent des couleurs allant du bleu violacé ou verdâtre au noir.

EXTRAITS TINCTORIAUX. — **Procédé et appareils pour la production d'extraits tanniques, tinctoriaux et autres** [*E. Texier*] (B. F. 391306, 17 juin-28 octobre 1908).

D'après l'auteur, la température de 100° C., et même plus, employée habituellement dans la fabrication des extraits est trop élevée, il y a destruction d'une partie des matières extraites, sans compter la coloration du jus quand on opère à l'air libre.

Aussi est-il préférable d'agir à une température variant entre 30 et 80° C., en disposant les matières à traiter dans un tour de 10 à 11 mètres de hauteur et les arrosant avec une pompe.

Les matières épuisées sont extraites par le bas et on ajoute des matières neuves par le haut.

BREVETS D'INVENTION

Réponse de la bergère au berger.

Le gouvernement du Royaume-Uni de Grande-Bretagne et d'Irlande a mis en vigueur, tout récemment, une modification à la loi sur les brevets d'invention qui déclare déchu de tous droits, l'inventeur qui n'aura pas exploité son brevet en Angleterre. Cette modification est en fait, une mesure de protectionnisme déguisé, qui a déjà produit une certaine perturbation économique et cause de graves mécomptes.

Aussi n'est-il pas surprenant que le Parlement français ait été saisi d'une proposition du Ministre du Commerce, signée par le Président de la République et relative à un projet de loi portant modification des articles 32 et 37 de la loi du 5 juillet 1844 sur les brevets d'invention.

Cette loi renferme bien une clause qui prévoit la déchéance pour défaut d'exploitation, mais cette clause n'est pas suffisamment précise, et l'autorité judiciaire l'a interprétée avec une modération parfois excessive.

Le nouveau projet vise l'obligation d'exploiter les brevets ou les dessins ou modèles. Il est bien entendu que des conventions internationales, à conclure sur les bases d'une stricte réciprocité, pourront apporter des dérogations au nouveau régime légal proposé par le Ministre du Commerce.

Voici le texte officiel de projet en question.

ARTICLE PREMIER. — *Les articles 32 et 37 de la loi du 5 juillet 1844 sur les brevets d'invention sont modifiés ainsi qu'il suit :*

ART. 32. — *Sera déchu de tous ses droits.*

1° . . . . . .

2° a) *Le breveté qui* n'aura pas mis *en exploitation sa découverte ou invention en France ou dans les colonies françaises dans le délai de* trois ans, *à dater du jour du dépôt de sa demande, ou qui* aura cessé *de l'exploiter pendant trois années consécutives, à moins que, dans l'un ou l'autre cas, il ne justifie des causes de son inaction ;*

b) *Le breveté qui aura exploité presque exclusivement ou principalement son invention hors du territoire de la République, ou qui, après un délai imparti par le tribunal saisi de l'action en déchéance, n'aura pas justifié que le produit ou le procédé est fabriqué ou exploité en France ou dans les colonies françaises dans une mesure suffisante.*

Ces dispositions sont applicables aux brevets en cours.

BIBLIOGRAPHIE

Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, von J. FORMANEK, avec la collaboration de E. GRANDMOUGIN. 2e édition. 1re partie, 1 vol. de 257 pages 165 × 245, avec 19 figures dans le texte et 2 planches hors texte. Prix : 15 francs. Librairie Julius Springer, Berlin, 1908.

La méthode spectroscopique appliquée à l'analyse des matières colorantes artificielles, a été étudiée et étendue par M. Formaneck à un grand nombre de couleurs. L'intérêt de cette méthode a été exposée, dans cette Revue en 1902 par M. Pokorny (t. VI, p. 24).

La deuxième édition de l'ouvrage de M. Formanek, dont la première partie vient de paraître, est la mise au point des travaux exécutés par ce savant depuis cette époque.

Le volume de MM. Formanek et Grandmougin présente un vif intérêt pour tous ceux qui s'occupent des matières colorantes, et il faut féliciter les auteurs des résultats très importants qu'ils ont obtenus dans l'étude spectroscopique des couleurs.

Il faut aussi remercier la Société industrielle de Mulhouse de l'aide généreuse qu'elle a prêtée pour la publication de cet ouvrage extrêmement intéressant, mais dont la vente restreinte était un empêchement sérieux à son apparition.

Ce numéro a été remis à la poste, à Tours, le mardi 2 février, à 7 heures du soir.

Le Directeur-Gérant : LÉON LEFÈVRE

Tours. — Impr. E. ARRAULT et Cie.

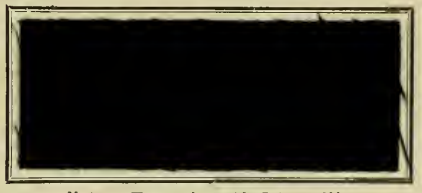
N° 13. — **Indigo MLB/2 B** (Pâte 20 0/0) (1 0/0) [*M.*].

N° 14. — **Indigo MLB/2 B** (Pâte 20 0/0) (3 0/0) [*M.*].

N° 15. — **Noir diphényle et rouge para** [*M.*].

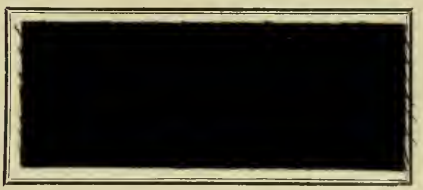
N° 16. — **Rouge solide azidine** [*J.*].

N° 17. — **Bleu marine breveté LER** (4 0/0) [*M.*].



N° 18. — **Vert noir amido B** (3 0/0) [*M.*].

N° 19. — **Noir bleu d'alizarine à l'acide 3 BN** (1,5 0/0) [*M.*].



N° 20. — **Gris d'alizarine à l'acide R** (1,5 0/0) [*M.*].

N° 21. — **Bleu mordant solide EG** (4 0/0) [*M.*].

N° 22. — **Noir d'alizarine à l'acide SK** (8 0/0) [*M.*].

N° 23. — **Noir d'alizarine à l'acide SKT** (9 0/0) [*M.*].

N° 24. — **Noir diamine DB** diazoté et développé avec diamine (4 0,0) [*C.*].

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DE LEURS APPLICATIONS AUX TEXTILES

13e Année — N° 147. — Tome XIII — 1er Mars 1909

SUR LA FORMATION DU ROUGE DE PARANITRANILINE

(*Deuxième article.*)

Par MM. M. PRUD'HOMME et A. COLIN.

Dans une note précédente (*R. G. M. C.*, 1909, p. 1) nous avons commencé une étude sur la formation du rouge de *p*-nitraniline, et donné quelques indications sur les modifications que peut subir le naphtolate de sodium du tissu de coton, foulardé dans ce réactif et séché, quand on le soumet, pendant un temps très court, à l'action de l'eau pure, des acides chlorhydrique et acétique étendus. Un point acquis est que l'action de l'eau pure est la plus préjudiciable, au point de vue de l'obtention du rouge.

Ces modifications ne sont pas sans importance, mais en les envisageant isolément et indépendamment de l'action du sel de *p*-nitrodiazobenzène lui-même, on risquerait d'être conduit à des conclusions erronées.

Nous résumerons, parmi les nombreux essais faits dans cette direction, ceux qui nous paraissent les plus intéressants.

Nous rappellerons que la préparation en naphtol renferme, sous le volume de 1 litre :

25 grammes β-naphtol
25 — soude caustique à 40° B.

Action des acides sur le naphtolate de soude. — Des échantillons du tissu naphtolé sont passés 2 secondes dans les bains suivants, mis au volume de 1 litre avec de l'eau distillée :

1	2	3	4	5	6
40 gr. HCl à 22° (0.4 mol.)	20 gr. (0,2 mol.)	10 gr. (0,1 mol.)	5 gr. (0.05 mol.)	2 gr. 5 (0,025 mol.)	1 gr. (0,01 mol.)

ou bien dans les bains d'acide acétique de concentration moléculaire équivalente :

1	2	3	4	5	6
24 gr. $C^2H^4O^2$	12 gr.	6 gr.	3 gr.	1 gr. 5	0 gr. 6

Puis on les plonge séparément et les laisse séjourner 30 secondes dans un diazo acétique avec excès d'acétate de soude (diazo A 68), c'est à-dire celui qui donne directement, avec le tissu foulardé en naphtolate de soude, le rouge le plus intense et le plus bleuâtre. On les lave et les sèche.

Dans les deux séries, l'intensité du rouge croît du n° 1 au n° 3, pour lequel elle est maxima. L'acide, dans ce temps très court, n'agit donc pas proportionnellement à la concentration des ions libres ; la totalité des ions entre en jeu.

Des essais directs ont montré que le tissu naphtolé absorbe environ deux fois son poids du liquide acide. Le poids de naphtolate contenu dans un poids donné de tissu a été aussi déterminé.

On peut donc calculer la quantité d'acide qui a pu réagir. Le n° 3 correspond sensiblement à la saturation de la moitié de la soude du naphtolate du tissu. Dans les nos 2 et 1, une plus grande quantité de naphtol ou même la totalité du naphtol est précipitée, et le naphtol à l'état libre donne un rouge moins foncé que le naphtol à l'état de sel de sodium. Enfin, pour les nos 4, 5 et 6, la diminution d'intensité du rouge provient de la diffusion et de la dissolution du naphtolate de sodium dans des liqueurs, qui sont presque de l'eau pure. On a vérifié, au moyen du diazo, la présence de quantités croissantes du naphtolate dans les trois liqueurs correspondantes.

Action des sels sur le naphtolate de sodium. — Des échantillons de tissu naphtolé ont été passés 2 secondes, à la température ordinaire, dans des bains renfermant sous le volume de 1 litre :

1	2	3	4
29 gr. NaCl	58 gr. 5	117 gr.	234 gr.

ou bien :

1	2	3	4
39 gr. acétate de soude	68 gr.	136 gr.	272 gr.

puis passés en diazo A 68, 30 secondes, lavés et séchés.

Les rouges obtenus diffèrent beaucoup entre eux : l'intensité croît régulièrement dans la première série jusqu'au n° 4 (3 mol. NaCl) et dans la deuxième jusqu'au n° 3 (1 mol. acétate de sodium). Cet essai montre bien l'influence de la présence des sels, qui s'opposent à la diffusion et à la dissolution du naph-

tolate de sodium, si considérable dans l'eau pure.

Passage de tissu naphtolé dans divers diazoïques. — Nous avons fait choix de six types principaux de diazoïques, que nous dénommerons : diazo C (diazo chlorhydrique, avec acide libre), diazo CN (diazo chlorhydrique neutre, sans acide libre), diazo OH (hydrate), diazo ONa (sel de sodium), diazo A (diazo acétique, avec acide acétique libre), diazo A 68 (diazo acétique, avec excès d'acétate de soude).

Diazo C

p-nitraniline. . .	14 grammes	(0.1 mol.
Nitrite de soude .	7 —	—
HCl à 22° B. . .	31 —	(0.3 mol.)
Eau pour. . . .	1 litre	

Diazo CN	Diazo OH
—	—
Diazo C	Diazo C
+ 100 cc. NaOH N 1	+ 200 cc. NaOH N 1

Diazo ONa	Diazo A	Diazo A 68
—	—	—
Diazo C	Diazo C	Diazo C
+ 300 cc. NaOH $\frac{N}{1}$	+ 27 gr. acétate de soude	+ 68 gr. acétate de soude

Le premier renferme { 0,1 mol. chlorure de diazonium
0,1 mol. HCl libre
0,1 mol. NaCl.

Le deuxième renferme { 0.1 mol. de diazonium
0.2 mol. NaCl.

Le troisième renferme { 0,1 mol. *p*-nitrodiazobenzène
0,3 mol. NaCl.

Le *p*-nitrodiazobenzène s'y trouve à l'état de précipité peu stable.

On peut néanmoins le copuler, si l'opération ne dure que 30 à 60 secondes.

Le quatrième renferme { 0.1 mol. *p*-nitrodiazobenzène-sodium
0.3 mol. NaCl.

Le cinquième renferme { 0.1 mol. acétate de diazonium
0.1 mol. $C^2H^4O^2$ libre
0.3 mol. NaCl.

Le sixième renferme { 0,1 mol. acétate de diazonium
0.1 mol. $C^2H^4O^2$ libre
0,3 mol. NaCl
0.3 mol. acétate de sodium.

Pour les essais comparatifs, les diazos ont toujours été ramenés au même volume avec de l'eau distillée.

Le degré d'ionisation de l'acide acétique dans le diazo A étant égal à 1, celui de l'acide chlorhydrique dans le diazo C est égal à 71. Dans le diazo A 68, le coefficient d'ionisation de l'acide acétique, par suite de la présence d'un grand excès d'acétate de soude (électrolytes *homoioniques*, c'est-à-dire ayant un ion commun) est très faible et voisin de zéro.

Si l'on passe directement un échantillon de tissu naphtolé, pendant 30 secondes, dans ces six diazos, qu'on lave immédiatement à fond et sèche, on constate que le premier donne un rouge très pâle et jaunâtre, le second un bon rouge, le troisième un bon rouge, parfois marbré à cause du peu de solubilité du diazoïque. Le quatrième diazo ne donne pas de coloration, le cinquième un bon rouge et le sixième un rouge encore plus intense et plus beau. En admettant que la présence d'acide libre plus ou moins ionisé soit nuisible à la qualité du rouge, ce dernier résultat peut être attribué à la présence de l'acétate de soude, qui réduit considérablement le degré d'ionisation de l'acide acétique. Mais nous ferons remarquer qu'on peut aussi l'attribuer en partie à l'action qu'exerce l'acétate de soude sur la diffusion et la dissolution dans le bain du naphtolate de sodium, action que nous avons établie plus haut.

Une série d'essais préliminaires nous a montré qu'il n'y avait pas avantage à dépasser la proportion de 68 grammes d'acétate de soude par litre de diazoïque.

Relation entre l'intensité du rouge, la durée du passage et la concentration du bain de diazoïque. — Dans l'essai précédent, nous avons donné au tissu naphtolé une durée de séjour de 30 secondes dans le bain de diazo. Ce nombre a été adopté à la suite d'une série d'essais. On a fait des passages de :

Série I	Série II	Série III	Série IV
—	—	—	—
5 sec.	15 sec.	30 sec.	60 sec.

dans les diazos suivants :

1	2	3	4
—	—	—	—
Diazo A 68	Coup. $\frac{2}{1}$	Coup. $\frac{1}{1}$	Coup. $\frac{1}{2}$

Le rouge le meilleur est donné par le n° 1 de la série III (passage en diazo A 68 pur, pendant 30 secondes). Il est donc inutile de prolonger la durée du passage au delà de 30 secondes. L'échantillon passé 60 secondes semble même moins bon.

Nous avons constaté que le n° 1 de la série I a la même intensité que le n° 4 de la série II, et que le n° 1 de la série II est identique au n° 3 de la série III. Dans le premier cas, les concentrations en diazoïque sont respectivement 3 et 1 et les durées de passage 5 et 15 secondes. Dans le second cas, les concentrations sont 2 et 1 et les durées de passage 15 et 30 secondes. On voit donc que, pour des échantillons identiques, le produit de la concentration par la durée du passage est le même. On en conclut que, dans les conditions de composition du bain de naphtol et du bain de diazoïque où nous avons opéré, *l'intensité du rouge est proportionnelle à la concentration du bain diazoïque et à la durée du passage.*

Quand on met en présence une solution de naphtolate de sodium et une solution du diazoïque A 68, la réaction se fait instantanément, comme la précipitation du chlorure d'argent et celle du sulfate de baryte.

Si la réaction sur le tissu de coton demande, pour être complète, une durée de temps appréciable, 30 secondes environ, cela tient à ce que la pénétration du fil ne se fait que graduellement, chaque

couche infinitésimale de l'azoïque insoluble formé s'opposant à la diffusion du diazoïque à l'intérieur de la fibre.

Le diazo C (diazo chlorhydrique, avec acide libre) se comporte, d'une manière différente des autres diazoïques et demande une étude spéciale.

Étude du diazoïque C. — Il présente les particularités suivantes :

1° Le rouge d'un échantillon préparé en naphtolate de soude et passé rapidement en diazo C ne se développe et n'apparaît que *quand on le plonge dans l'eau.* Ce rouge est d'autant plus intense, ou plutôt d'autant moins pâle, que la durée du passage est plus courte, contrairement à ce qui se passe avec les autres diazoïques, pour lesquels la durée de passage de 30 secondes environ est une durée optima ;

2° Si l'on prolonge la durée du passage jusqu'à une demi-heure ou une heure, la nuance de l'échantillon est *orangé brun.* En même temps, le bain du diazo se colore peu à peu en brun, et d'autant plus que l'échantillon y séjourne plus longtemps.

Le phénomène de développement du rouge au lavage peut s'interpréter ainsi. La présence de HCl libre diminue le degré d'ionisation du chlorure de diazonium. Mais, quand on plonge l'échantillon dans l'eau, le degré d'ionisation, déjà élevé, de l'acide augmente peu, tandis que la concentration de l'acide diminue considérablement. Le chlorure de diazonium sera donc, de ce fait et par suite de la dilution, suffisamment dissocié pour pouvoir se copuler avec le β-naphtol, qui se trouve en fortes proportions ou en totalité sur le tissu. On met, en réalité, l'un vis-à-vis de l'autre du naphtol libre et le diazo CN, qui se copulent bien, comme on le verra plus loin. Mais une grande partie du diazoïque est enlevée par l'eau de lavage et ne peut saturer tout le naphtol en présence. C'est pour cela qu'on obtient forcément et toujours *un rouge très pâle.* Si un échantillon ainsi obtenu est passé ultérieurement en diazo A 68, il devient incomparablement plus foncé, par suite de la copulation du naphtol non encore combiné.

On peut saturer HCl libre par la soude et le remplacer par une quantité équivalente de NO^3H : le résultat reste le même. Aux mêmes dilutions, HCl et NO^3H ont des coefficients d'ionisation presque identiques. C'est donc le degré d'ionisation de l'acide libre, qu'il ait ou non un ion commun avec le sel de diazonium, qui influe sur la réactivité de ce dernier.

L'ensemble des phénomènes mentionnés plus haut et, en particulier, la coloration brune du bain de diazo C, provient d'une propriété du β-naphtol, qui ne nous semble pas encore avoir été signalée, celle de pouvoir *se dissoudre* et de *rester dissous* dans les acides étendus, en particulier, l'acide chlorhydrique et l'acide acétique.

On prépare sous le volume de 1 litre trois liqueurs, renfermant respectivement 20, 30 et 40 centimètres cubes de naphtolate de sodium à 25 p. 1.000 de naphtol. On opère sur 100 centimètres cubes de chacune de ces trois solutions et y ajoute 5 — 2 — 1 — 0,5 — 0,1 centimètres cubes de HCl à 22°. Toutes ces solutions sont acides ; les deux premières ne précipitent pas, mais la troisième donne un précipité cristallin en paillettes, d'autant plus long à se former, que la quantité d'acide est plus faible. La seconde solution, par une agitation et un frottement énergiques sur les parois du verre, finit par précipiter, et d'autant plus rapidement que la liqueur renferme plus d'acide. A ne considérer que les deux premières solutions, on voit donc qu'on peut dissoudre de 0 gr. 5 à 0 gr. 75 de β-naphtol dans 1 litre d'eau acidulée, renfermant de 50 centimètres cubes à 1 centimètre cube de HCl à 22°. Un échantillon de tissu naphtolé de 1 décimètre carré ne renferme que 0 gr. 20 de naphtol : c'est la dimension des échantillons employés dans nos essais.

On obtient des résultats analogues en remplaçant HCl par des volumes égaux de $C^2H^4O^2$, mais la dissolution du naphtol se fait pourtant moins facilement. La présence d'acétate de soude diminue la solubilité du naphtol dans l'acide acétique.

Nous avons mis en présence :

30	cc.	naphtolate	30	cc.	naphtolate
1.000	—	eau	1.000	—	eau
20	—	HCl à 22°	20	—	$C^2H^4O^2$
52	—	diazo C	52	—	diazo A

En présence d'acide acétique, la copulation n'est pas instantanée : elle se fait assez lentement, n'est pas complète au bout d'une heure, mais donne naissance à un colorant rouge.

En milieu chlorhydrique, la copulation est beaucoup plus lente encore et ne donne pas de rouge. Il se forme un précipité brun, qui, filtré, lavé à fond, traité par la soude étendue, lavé, soumis à l'action de l'alcool chaud et séché, se présente sous la forme d'une poudre *orangé brun.*

La condensation du *p*-nitrodiazobenzène avec le β-naphtol, en solution chlorhydrique, donne donc une matière colorante totalement différente du rouge de *p*-nitraniline, qui se forme en milieu neutre ou à peu près neutre, et renferme le groupe N = N en ortho par rapport à l'OH du naphtol.

Puisqu'un échantillon préparé en naphtolate de soude et passé en diazo C ne donne un rouge, très pâle d'ailleurs, qu'au lavage, et à condition que l'échantillon ne soit resté qu'un temps très court dans le bain de diazo, on conçoit aisément ce qui se passe, quand le séjour se prolonge dans celui-ci. La copulation se fait lentement dans le milieu chlorhydrique, en donnant naissance, au lieu de rouge, à un *orangé brunâtre*, que le lavage ne modifie pas. Et cet orangé ne peut jamais, sur le tissu, être très foncé, car le naphtol se dissout dans le bain chlorhydrique et se copule en grande partie, en dehors du tissu, dans le vase où se fait la réaction. La présence d'acide chlorhydrique libre non seulement retarde la copulation, mais modifie complètement le sens de la réaction.

Un échantillon plongé une demi-heure dans le diazo C semble donner l'intensité maxima, car un

échantillon passé une heure se trouve être moins foncé que le premier.

Copulation du naphtol libre. — Les résultats de la copulation du naphtol libre avec la *p*-nitrodiazobenzène, sous ses diverses formes, ne diffèrent pas beaucoup de ceux que donne le naphtolate de soude. Pour précipiter le naphtol sur le tissu préparé en naphtolate de sodium, on a passé les échantillons 5 secondes dans un bain renfermant 20 grammes HCl à 22° par litre d'eau, laissé égoutter 5 secondes et plongé dans les différents diazos. Les résultats comparatifs sont donnés par le tableau suivant :

	Naphtolate de sodium	Naphtol libre
	—	—
Diazo CN	Bon rouge	Bon rouge
Diazo OH	Bon rouge	Bon rouge
Diazo ONa	Rien	Orangé pâle
Diazo A 68	Le meilleur rouge	Le meilleur rouge

La durée de passage la plus favorable semble être aussi de 30 secondes.

Au delà de ce temps, le diazo en excès semble réagir sur le rouge déjà formé, mais non pour l'améliorer.

Les rouges, avec le naphtol libre, sont un peu moins intenses qu'avec le naphtolate. Ce résultat doit être attribué à la perte de naphtol, qui se produit par dissolution dans l'acide chlorhydrique.

On voit qu'il existe une relation entre la nature du diazoïque ou son degré d'ionisation et celui du naphtol, suivant l'état sous lequel celui-ci se présente, très peu dissocié à l'état de naphtol et fortement dissocié à l'état de naphtolate. Il faut particulièrement remarquer l'action des diazos OH et ONa. Le premier donnant un bon rouge avec le naphtolate de soude, on aurait pu croire, à priori, que le second se comporterait de même avec le naphtol, tandis qu'on n'obtient qu'un orangé pâle.

Nuance du rouge. — La nuance, plus ou moins bleuâtre du rouge, semble tenir à son intensité, c'est-à-dire à l'épaisseur plus ou moins grande de la couche de colorant déposée sur la fibre. Si l'on passe, en effet, un échantillon de tissu préparé en naphtolate dans un diazo, comme le diazo A 68, pur et coupé $\frac{4}{1}$, $\frac{3}{1}$, $\frac{2}{1}$, $\frac{1}{1}$ ou qu'on passe en diazo A 68 des échantillons préparés avec le bain de naphtolate pur et coupé $\frac{4}{1}$, $\frac{3}{1}$, $\frac{2}{1}$, $\frac{1}{1}$, dans les deux cas la nuance décroît d'intensité et devient en même temps de plus en plus jaunâtre.

Ce serait la reproduction du phénomène bien connu, que présentent les colorants rouges et, en particulier, les rouges d'alizarine.

Les conclusions que nous tirerons de ce travail sont les suivantes :

1° Un tissu, préparé en naphtolate de sodium ou en naphtol, donne un bon rouge avec le diazoïque, à l'état de sel neutre ou d'hydrate de diazonium ;

2° La présence d'un acide fortement ionisé, comme l'acide chlorhydrique, non seulement retarde considérablement la copulation, en diminuant le degré d'ionisation du sel de diazonium, mais l'oriente différemment, pour donner naissance à un autre colorant que le rouge ;

3° L'acide acétique, en quantité équivalente, faiblement dissocié, agit peu sur le naphtolate et ne diminue pas le degré d'ionisation de l'acétate de diazonium. La présence d'acétate de soude agit pour diminuer le coefficient d'ionisation de l'acide acétique, ainsi que la solubilité de naphtol dans l'acide acétique, et pour empêcher la diffusion du naphtolate de soude dans le bain. On conçoit, dès lors, que le rouge formé dans ces conditions soit le plus intense ;

4° La nuance plus ou moins bleuâtre du rouge semble devoir être attribuée simplement à l'épaisseur plus ou moins grande de la couche d'azoïque insoluble déposée sur la fibre ;

5° La durée de passage la plus favorable dans le bain de diazoïque est, en général, de 30 secondes. Au delà, l'excès de diazoïque paraît réagir sur le colorant déjà formé, pour le dégrader.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA TEINTURE

(*Troisième article.*

THÉORIE POSSIBLE DU MÉCANISME DE LA TEINTURE

Par M. L. PELET-JOLIVET.

Dans un précédent article, j'ai parlé incidemment de la théorie colloïdale de la teinture (1), me réservant de la discuter ultérieurement. J'ai constaté en effet que l'on pouvait, dans une certaine mesure, assimiler la fixation d'un colorant par un textile à la précipitation mutuelle de colloïdes de signes opposés (2). Convient-il d'assimiler entièrement les deux phénomènes ou existe-t-il des différences ? S'il existe des différences, quelles sont-elles et comment doit-on comprendre l' « adsorption » d'un colorant par un textile ?

Dans les cas de précipitation mutuelle de deux colloïdes, on considère deux substances en fausses solutions, les granules formés par l'une d'elles seraient chargés positivement, tandis que les granules

(1) Pelet-Jolivet, *Revue Mat. col.*, 1908, p. 97.

(2) Consulter: Henri, Lalou, Meyer et Stodel, Étude sur les colloïdes: *Soc. de biologie*, décembre 1903, ainsi que: J. Larguier des Bancels, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 19 juin 1905, et plus particulièrement J. Larguier des Bancels, Les réactions colloïdales et le mécanisme du mordançage. *Rev. Mat. col.*, 1908, p. 193, ainsi que *Bulletin de la Société d'encouragement à l'Industrie Nationale*, novembre 1908. La Chimie colloïdale.

de l'autre seraient négatifs. De telles solutions mélangées en proportions convenables floculent grâce à la neutralisation respective des charges opposées des granules. J'ai admis qu'en teinture le textile peut être assimilé à un gel colloïdal et, par analogie aux fausses solutions d'albumine, nous avons considéré qu'il devait être chargé négativement. Soit un colorant basique, jouant le rôle d'une fausse solution positive, on conçoit facilement qu'il se fixe sur le textile et l'on peut dans ce cas appliquer les règles de la précipitation mutuelle des colloïdes. Il n'en est plus de même dans le cas d'un colorant acide : celui-ci se comporte comme un colloïde négatif, il devient difficile de comprendre pour quelles raisons il se fixe sur un textile également chargé négativement. Il en résulte que l'on ne peut assimiler entièrement la teinture à une précipitation mutuelle de deux colloïdes et l'on se trouve dans l'obligation de rejeter une théorie purement colloïdale. Il est donc indispensable de faire intervenir de nouveaux facteurs, et le plus important, me semble-t-il, doit être cherché dans la nature électrolytique des solutions de matières colorantes.

J'ai montré que les matières colorantes en solutions étaient des électrolytes d'une nature spéciale se rapprochant par certaines de leurs propriétés des fausses solutions.

Si cette conception est fondée, il doit en résulter que les colorants interviennent dans la teinture et qu'ils peuvent, par leurs ions, électriser les fibres par contact, comme le font les acides, les bases et les sels. Si ces vues sont justes, il est possible, par l'action du colorant seul, d'augmenter ou de diminuer la charge du textile et même de renverser le signe de ce dernier.

Nous devons nous demander quel sera l'ion du colorant capable d'exercer cette action. Pour expliquer ce point, nous nous servirons utilement du raisonnement que fait J. Perrin, pour interpréter l'action des acides et des bases dans l'électrisation de contact des grandes parois. J. Perrin a émis l'hypothèse que l'action si puissante des ions H et OH des acides et des bases est due à la petitesse ou, ce qui revient au même, à la grande mobilité des ions H et OH comparativement aux autres ions. Ces ions H et OH plus petits ou plus mobiles s'approcheraient davantage de la paroi et la chargeraient suivant leur signe plus ou moins fortement. (Cette hypothèse est logique, étant donné la vitesse de migration des ions H et OH beaucoup plus grande que celle des autres ions) : on peut en outre admettre l'hypothèse que ces derniers se combinent au dissolvant en formant des *solvates*.

Bien que les matières colorantes ne puissent être assimilées complètement aux acides et aux bases, nous pensons qu'une hypothèse analogue à celle de Perrin peut, dans le cas qui nous occupe, permettre d'interpréter utilement les faits. Reportons-nous à la théorie que nous avons émise sur la nature des colorants en solution. Ils seraient dissociés en deux ions, l'un, l'ion inorganique très petit ou très mobile comparativement à l'ion organique très gros. Dans cette idée, l'ion inorganique, et cela quelle que soit la nature du colorant basique ou acide, interviendra vis-à-vis de la fibre de la même façon que les ions H et OH; il pourra, suivant sa nature, augmenter, ou diminuer, ou même renverser la charge du textile.

Cette charge varierait donc suivant :

1° *La nature de l'ion inorganique considéré, les anions augmentant la charge du textile, les cations la diminuant ou même la renversant ;*

2° *La vitesse de migration relative du même ion inorganique ;*

3° *La puissance des ions, les ions tri- ou tétravalents étant plus actifs que les ions bivalents, et ceux-ci que les monovalents.*

Il importait de vérifier expérimentalement ces déductions et d'apporter, dans la mesure du possible, quelques preuves.

Dans toutes nos mesures, nous avons constamment observé que le bleu de méthylène se fixait sur la laine en quantités plus grandes que le ponceau cristallisé, et ce fait se retrouve pour d'autres colorants basiques et acides.

Voici quelques résultats obtenus à la concentration de 2 p. 100 : ils ne sont pas absolument comparables, les « adsorptions » étant exécutées dans des conditions différentes :

	gr.	Colorant	Volume du bain	Colorant « adsorbé »
	—	—	—	—
Laine. .	1	Bleu de méthylène. .	200	42,4 mmgr.
—	2	Safranine	200	51 —
—	1	Violet cristallisé . .	200	47 —
—	2	Ponceau cristallisé. .	200	11,6 —
—	2	Carmin d'indigo . .	200	19 —
—	1	Jaune naphtol S . .	200	22,5 —

On constate que les colorants acides se fixent en quantité plus petite que les colorants basiques. Ce fait peut s'expliquer comme suit : l'ion inorganique du colorant basique (Cl) augmente la charge négative de la laine, ce qui confère à cette dernière la propriété d'«adsorber» le colorant. Dans le cas du colorant acide, l'ion inorganique (K) diminue, tout d'abord, la charge négative de la laine, puis renverse le signe de cette dernière en la chargeant positivement. Il est bien évident que la charge positive de la laine sera relativement moins grande en valeur absolue que la charge négative, ce qui expliquerait pourquoi les colorants basiques sont adsorbés en quantité plus considérable que les colorants acides. Nous ne voulons pas dire par là que la charge des ions + doit être nécessairement équivalente à celle des ions — et que ces charges respectives soient les seules causes qui conditionnent l' « adsorption » des colorants.

Si le lecteur se reporte à notre première publication, il remarquera que les quantités de bleu de méthylène et de ponceau cristallisé par le charbon sont, à peu de choses près, égales ; ce fait est dû à ce que nous avons employé un charbon du commerce probablement lavé aux acides, ce qui a pour effet (grâce aux ions H de l'acide «adsorbé») d'augmenter l'«adsorption» du ponceau et diminuer celle du bleu de méthylène. Nous avons repris le même charbon et l'avons lavé pendant plusieurs semai-

nes jusqu'à ce que les eaux de lavages présentent une très faible conductibilité. Des essais d' « adsorption » de bleu de méthylène et de ponceau cristallisé par ce charbon bien lavé nous ont conduit à un résultat semblable à celui de la laine, c'est-à-dire le bleu de méthylène est adsorbé en quantité plus grande que le ponceau.

Dans les mêmes conditions, 0 gr. 25 de charbon lavé « adsorbait » 44 mmgr. 2 de bleu de méthylène et 18 mmgr. 8 de ponceau cristallisé.

Une expérience très intéressante que notre collègue Sisley (1) a décrite tout récemment peut être expliquée d'une façon analogue. Sisley a remarqué qu'en solution très diluée, les colorants acides ne teignent plus la soie, le même fait peut s'observer avec la laine, mais si l'on ajoute au bain quelques gouttes d'acide, le textile est capable de se teindre.

Dans la première partie de l'expérience, la concentration des ions inorganiques (K) est assez faible pour que la charge négative du textile soit seulement diminuée et tant que le textile est encore négatif, le colorant acide, également négatif, ne peut être « adsorbé ». En ajoutant une petite quantité d'acide, les ions H + électriseront la fibre par contact et, s'ils sont en quantité suffisante, la chargeront positivement, rendant ainsi la teinture possible.

Nous avons dit que la vitesse de migration relative du même ion inorganique modifierait la charge du textile et, par conséquent, l' « adsorption ». On sait, en effet, que la vitesse de migration des ions augmente avec la température, il doit en résulter une « adsorption » plus grande : c'est, en effet, ce que nous avons trouvé quantitativement (2) et, avant nous, on savait par expérience qu'il existait une énorme différence entre une teinture à chaud et la même opération exécutée à froid.

Il nous reste à prouver que la puissance de l'ion inorganique des colorants joue un rôle analogue à celui que nous avons observé pour les électrolytes. Mon collaborateur M. le docteur N. Andersen a bien voulu se charger des expériences nécessaires (3).

Dans ce but, nous avons préparé la série suivante des dérivés des mêmes colorants et les avons dissous, en quantité équivalente, dans l'eau pure :

Jaune naphtol S comme acide*, sel de Na*, sel de Mg*.

Ponceau cristallisé comme acide*, sel de Na*, sel de Mg*, sel d'Al.

Chlorhydrate* et sulfate* de rosaniline, chlorhydrate*, sulfate*, phosphate et hydrate de safranine.

Parmi ces produits, nous considérons comme purs ceux désignés par *, nous les avons obtenus à l'état cristallisé et plusieurs d'entre eux ont été employés pour déterminer les conductibilités.

Les autres produits ont été obtenus seulement en solution, il nous paraît certain que le sel d'aluminium du ponceau cristallisé était un produit acide, le phosphate de safranine a été formé par mélange de solutions dosées d'acide phosphorique et d'hydrate de safranine. Nous indiquons toutefois les résultats obtenus avec l'ensemble de ces différentes substances.

Dans chacune des séries d'essais, nous avons opéré dans des conditions identiques ; les quantités de textiles exactement pesées étaient placées au contact de la solution colorante à 17° pendant quatre jours. Au bout de ce temps, les fibres étaient retirées du bain et lavées à l'eau froide jusqu'au moment où l'eau de lavage s'échappait à peine colorée. Le colorant restant dans le bain était ensuite dosé soit par le colorimètre, soit par la méthode volumétrique. Le dosage volumétrique, qui donne de bons résultats quand il s'agit de doser le colorant pur à l'état de sel de sodium, conduit ici, comme en présence d'électrolytes divers, à des résultats moins exacts. Quant au colorimètre, il donne des résultats encore plus incertains tant à cause des différences de nuances que de la difficulté des mesures.

Bref, les renseignements fournis par nos dosages doivent être considérés comme approximatifs, mais ce qu'il importe, c'est que les dosages volumétriques et colorimétriques fournissent des indications de même sens et qu'ils soient contrôlés par les teintes de la laine.

C'est, en effet, ce que nous avons obtenu, les résultats sont très nets pour les colorants acides, on distingue une grande différence entre les nuances des laines teintes par les dérivés du même colorant. Pour les colorants basiques, la différence est moins grande et aussi moins nette, cette différence n'est cependant pas telle que les résultats en soient infirmés.

Première série.

Bain de 200 centimètres cubes, 5 grammes de laine à 12 p. 100 d'eau hygroscopique, soit 4 gr. 4 laine sèche.

	Titre de la solution	Quantité de colorant fixée en milligrammes
Acide libre du jaune naphtol S.	$\frac{N}{100}$	205
Sel de Na — —	$\frac{N}{100}$	35
— Mg — —	$\frac{N}{100}$	70

Les quantités fixées sont rapportées à l'acide du jaune naphtol.

Deuxième série.

Mêmes conditions que précédemment.

	Titre	Quantité fixée
Ponceau cristallisé à l'état d'acide.	$\frac{N}{100}$	290 mmgr.
— sel de Na. . .	$\frac{N}{100}$	65 —

(1) *Revue Mat. col.*, octobre 1908.

(2) Pelet et Grand. *Revue Mat. col.*, p. 227, 1907.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 1908, p. 107, et *C. R.*, novembre 1907.

Troisième série.

Mêmes conditions que précédemment. Le sel de Mg du ponceau cristallisé étant peu soluble, nous avons préparé une solution plus diluée.

	Titre	Quantité fixée
Sel de Na du ponceau cristallisé.	$\frac{N}{500}$	30 mmgr.
— Mg —	$\frac{N}{500}$	45 —

Quatrième série.

Volume du bain : 250 centimètres cubes ; 5 gr. 551 laine correspondant à 5 grammes laine séchée à 85° (9,92 p. 100 d'eau).

	Titre	Quantité fixée
Acide du ponceau cristallisé. .	$\frac{N}{100}$	138 (125)
Sel d'Al — . .	$\frac{N}{100}$	159 (139)

Cinquième série.

Mêmes conditions que dans la série précédente.

	Titre	Quantité fixée
Acide du ponceau cristallisé. .	$\frac{N}{500}$	14 (13)
Sel de Mg — . .	$\frac{N}{500}$	7,8 (6)
Sel d'Al — . .	$\frac{N}{500}$	14,6 (21)

Les chiffres entre ( ) de ces deux dernières séries indiquent les valeurs trouvées par le colorimètre. Les dosages du jaune naphtol S comme du ponceau cristallisé ont été exécutés par le bleu de méthylène.

Les résultats obtenus sont conformes aux règles que nous avions indiquées précédemment, les cations monovalents Na favorisent moins la teinture que les cations bivalents Mg et ceux-ci moins que les cations Al. L'ion H, comme cela est connu, ne suit pas la règle de la valence, la puissance est beaucoup plus grande.

Les colorants basiques nous ont donné les résultats suivants :

Sixième série.

Volume du bain : 250 centimètres cubes ; 3 gr. 33 laine correspondant à 3 grammes de laine sèche.

	Titre	Quantités fixées
Chlorure de rosaniline (fuchsine).	$\frac{N}{400}$	122 mmgr.
Sulfate —	$\frac{N}{400}$	202 —

Septième série.

Volume du bain : 200 centimètres cubes ; 3 gr. 33 laine.

	Titre	Quantités fixées
Hydrate de tolusafranine. . . .	$\frac{N}{200}$	84 (91)
Chlorure — . . .	$\frac{N}{200}$	58 (69)
Sulfate — . . .	$\frac{N}{200}$	70 59)
Phosphate — . . .	$\frac{N}{200}$	68 (72)

La safranine a été dosée par le jaune naphtol (1), les valeurs entre ( ) expriment les résultats obtenus au colorimètre. On remarque, entre autres, que les valeurs obtenues par le phosphate de safranine sont très rapprochées de celles du sulfate. Or, les teintes des laines étaient très différentes, celle obtenue par le phosphate était beaucoup plus foncée que celle fournie par le sulfate.

Nous pouvons donc admettre également que, dans le cas des colorants basiques, la règle de la valence se vérifie, l'anion Cl active moins la teinture que l'anion bivalent SO^4 et celui-ci moins que l'anion trivalent PO^4. Comme il fallait s'y attendre, l'anion exerce une action relativement beaucoup plus puissante que ne l'indique la valence.

Nous avons, croyons-nous, fourni les preuves des déductions qui ressortaient de notre hypothèse et, au surplus, nous avons montré, comme Georgievicz le supposait, et comme L. Vignon, Walker et Appleyard l'avaient indiqué précédemment, que la dissociation joue un rôle capital en teinture.

Une des conséquences nécessaires de notre étude doit être la suivante : les substances uniquement en fausse solution ne doivent pas se fixer sur les fibres, ou si elles se fixent, ce ne peut être que d'une autre façon, en plus petite quantité ou moins solidement.

C'est, en effet, ce que nous avons remarqué dans un précédent mémoire avec l'acide humique. Biltz, dans ses travaux sur l'adsorption, montrant l'analogie des colloïdes et des colorants, remarquait déjà que les « teintures » obtenues par les solutions colloïdales n'étaient pas solides.

Le rouge congo, à l'état acide, dont nous avons parlé précédemment, conduit à des résultats analogues. Nous avons vu que ce produit non dissocié et ne formant qu'une fausse solution ne teint pas les fibres, tandis que le rouge congo sel de sodium dont les solutions sont à la fois électrolytes et colloïdales teignent. Ceci nous amène à parler des colorants directs pour coton : tous ces produits tant qu'ils sont encore des électrolytes, et c'est le cas lorsqu'ils sont à l'état de sel de sodium, se comportent comme les colorants acides, le mécanisme de leur fixation ne diffère pas du cas de ces derniers.

Il reste à expliquer le résultat que nous avons obtenu pour le rouge congo acide à chaud qui teint les fibres en rouge ; nous ne sommes pas, dans l'état actuel de nos connaissances, en mesure d'expliquer

(1) Pelet et Garuti. *Revue Mat. col.*, septembre 1907.

cette expérience et surtout de justifier l'explication proposée. Plusieurs interprétations pourraient être données, telle une dissociation possible au contact de la fibre, etc., etc. Plusieurs acides dérivés de colorants azoïques se comportent comme le rouge congo. Remarquons que ces cas de teinture à chaud, s'ils restent encore inexpliqués, ne sont, cependant, pas contraires à ce que nous avons démontré.

Il eût été désirable d'apporter une preuve directe montrant que les colorants substantifs pour coton suivent les mêmes règles que les colorants acides et basiques ; malheureusement, il ne nous a pas été possible de préparer des sels solubles dans l'eau contenant des ions métalliques bi- ou trivalents.

Il nous reste maintenant, pour terminer cette partie de notre étude, à nous résumer, en exposant le mécanisme de la fixation des colorants acides et basiques. Remarquons toutefois qu'Heermann, en énonçant sa théorie ionique de la teinture, a le premier émis quelques vues dans lesquelles il tenait compte de ce qui serait plus tard interprété par l'électrisation de contact ; de même Freundlich et Losev, à la suite de leur étude sur l'absorption, ont cherché à expliquer la teinture par les colorants basiques, acides et directs. Nous sommes en plein accord avec l'explication donnée par Freundlich et Losev en ce qui concerne les colorants basiques et acides, et nous avons dit que les colorants directs pouvaient être assimilés aux colorants acides.

La théorie que nous formulons relie les faits révélés par l'absorption à ceux dérivant de l'électrisation de contact et explique comment se produit la teinture, elle ne résout aucunement la question de savoir si le colorant est combiné chimiquement ou adhère simplement à la fibre, question que nous discuterons dans un prochain article.

La laine plongée dans l'eau serait, ainsi que nous l'avons déjà indiqué, chargée négativement. Pour expliquer d'une façon satisfaisante la fixation des colorants basiques dans laquelle on constate que l'acide reste dans le bain, nous sommes obligés, puisqu'il n'y a pas hydrolyse, de faire intervenir la double couche électrisée d'ions H + et OH — que Quincke, Helmholtz, Pellat et Perrin admettent exister à la surface des corps solides et insolubles au contact des liquides.

La laine serait donc entourée de cette double couche d'ions H et OH et, suivant l'orientation de chaque couche, présenterait une charge positive ou négative. Si, à la laine plongée dans l'eau, on ajoute une solution de colorant basique ou acide, il se passera les phénomènes suivants :

Colorants basiques. — Représentons le colorant basique par B — x où B représente le cation organique de grosse dimension et x l'anion inorganique plus léger et plus mobile.

L'anion s'approche davantage du textile et augmente la charge de ce dernier, circonstance qui favorise la fixation de l'ion organique. Cette fixation est la conséquence d'une sorte de floculation colloïdale provoquée par la fibre, l'ion organique en se fixant s'unit aux ions OH de la double couche, tandis que l'anion s'unit aux ions H en formant de l'acide libre que l'on retrouve dans le bain.

L'addition d'électrolytes au bain de teinture aura pour effet d'augmenter ou de diminuer la charge du textile et, par conséquent, la quantité de colorant fixé. Cette action varie comme nous l'avons indiqué, et les corps tels que NaOH, Na^2SO^4, Na^3PO^4, etc., auront pour effet d'augmenter la teinture ; au contraire, $BaCl^2$, $AlCl^3$, $FeCl^3$, etc., la retarderont.

Colorants acides. — Représentons le colorant acide par A — m, où m désigne le cation inorganique plus petit et plus mobile, comparativement à l'anion organique A. L'ion m s'approche davantage de la laine et diminue sa charge négative, puis, s'il est à une concentration suffisante, renversera le signe de la laine, puis la chargera positivement. L'anion organique est alors attiré ; il se fixe sur le textile en quelque sorte mordancé par les ions positifs. Cette fixation est accompagnée, grâce à l'action de la fibre, du passage du colorant à l'état de gel colloïdal.

Le cation exerce son action, d'après ce que nous avons indiqué précédemment. Quant aux électrolytes ajoutés au bain de teinture, ils agiront par leurs ions pour faire varier la charge du textile et, par conséquent, son pouvoir absorbant ; les électrolytes tels que HCl, $BaCl^2$, et tous les sels métalliques augmentent et faciliteront la fixation des colorants acides (mordançage) ; au contraire, NaOH, Na^2SO^4, Na^3PO^4, K_4FeCy^6 paralyseront la teinture.

Ce que nous venons d'exposer relativement à la teinture peut servir à expliquer d'autres phénomènes analogues, tels la décoloration par le charbon animal, le tannage, le morçandage, etc., etc., d'une façon générale, tous les cas où se trouvent en présence un corps de la même nature que les colorants (électrolytes à ions disparates) et des substances adsorbantes. Les phénomènes de mordançage présenteront probablement quelques divergences provenant de l'hydrolyse, mais, dans ses grands traits, le phénomène restera le même. Il en sera de même, ainsi que le remarquait mon collègue M. J. Larguier des Bancels, de nombreuses réactions de la chimie biologique.

On peut enfin se demander s'il existe d'autres séries de corps que les colorants et les mordants actuellement connus qui seraient capables de se fixer sur les fibres. On peut certainement prévoir d'autres produits qui pourraient jouer le même rôle, tels seraient les sels complexes du cobalt et du chrome étudiés par Werner et Pfeiffer, et qui constituent, d'après les mesures de conductibilité de Werner, des produits à ions inégaux. Ces substances seraient également capables de se fixer sur les fibres.

En terminant cet article qui expose la nouvelle théorie physico-chimique du mécanisme de la teinture, je dois remercier, outre mes collaborateurs les docteurs Grand, Andersen et Wild, mes collègues Paul Dutoit, professeur de chimie physique, et J. Larguier, professeur de physiologie, de l'aide qu'ils m'ont si fréquemment prêtée et de l'appui qu'ils m'ont témoigné au cours de ces recherches.

EMPLOI DES PRUSSIATES DE FER POUR LA DÉTERMINATION DE LA SOLIDITÉ DES MATIÈRES COLORANTES A LA LUMIÈRE

Par M. ÉMILE BECHTEL.

L'intéressant mémoire de M. Paul Dosne, qui a paru dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse* (juillet-août 1900), m'a fait rechercher, pour l'établissement d'un étalon servant à indiquer la solidité des couleurs à la lumière, une méthode se basant exclusivement sur la décomposition d'une combinaison chimique.

Pour qu'une telle décomposition d'un sel puisse donner des chiffres exacts de l'action des rayons lumineux sur les couleurs, il fallait qu'elle se fasse toujours d'après les règles chimiques et qu'elle soit proportionnelle à la durée et à l'intensité de l'action des rayons lumineux. Il fallait aussi, pour que le classement de la couleur en étude soit rapidement établi, qu'elle puisse être facilement déterminée par une analyse quantitative.

Dans le rapport de MM. Alb. Scheurer, Cam. Schœn et Eug. Wild, du 28 mars 1900, il est dit : « Il faut mesurer directement la valeur des radiations qui décolorent les couleurs, c'est-à-dire celle des actions chimiques. » Cette valeur ne peut donc être mesurée que par l'action de ces radiations sur une combinaison chimique, en provoquant sur elle une transformation chimique.

Le prussiate rouge et le prussiate jaune

$$Fe_2(CN)_{12}K_6 \text{ et } Fe(CN)_6K_4$$

sont deux sels qui répondent à ces qualités. Ils sont l'un et l'autre décomposés à la lumière solaire, et leur décomposition dépend entièrement de la concentration de leur solution aqueuse, de la durée et de l'intensité de la lumière, comme l'a prouvé M. Maluscheck dans son article du 11 mai 1901 dans la *Chemiker-Zeitung*.

Il nous sera donc facile d'établir un étalon basé sur la quantité transformée de ces sels.

La même solution, conservée pendant un même temps à l'obscurité, ne subit aucune transformation, ce qui est une preuve que la lumière seule agit.

Pour le prussiate jaune, la solution exposée jaunit d'abord, se trouble et il se forme peu à peu un dépôt d'hydrate de fer, $Fe_2(OH)_6$.

La décomposition du prussiate rouge est plus rapide et se fait d'après la formule :

$$Fe_2(CN)_{12}K_6 + 6\,H_2O = 6\,KCN + Fe_2(OH)_6 + 6\,HCN$$

La concentration de la solution exposée diminue en progression arithmétique et la quantité d'hydrate ferrique qui se précipite augmente dans les mêmes proportions.

La quantité de fer $Fe_2(OH)_6$ peut facilement se déterminer quantitativement.

Admettant donc une solution type contenant, par exemple, 50 grammes de prussiate par litre, admettant aussi des récipients types fermés hermétiquement où la solution ne pourrait être influencée par aucune cause extérieure que par les rayons lumineux, nous aurions une décomposition proportionnelle toujours égale pour une même force lumineuse; nous pourrons dire que, pour une même quantité de prussiate transformé en hydrate de fer, il nous a fallu toujours la même force lumineuse. Nous pouvons donc, en nous basant sur ces phénomènes, établir une unité et exprimer, par une table, la résistance des couleurs à la lumière.

Cette méthode consiste donc :

1° A exposer à la lumière solaire, à côté d'un récipient contenant notre prussiate, les échantillons teints ou imprimés avec les matières colorantes à classer;

2° A observer le moment du fanage correspondant à un type connu et établi;

3° A retirer au moment jugé juste l'échantillon et la solution de prussiate;

4° A doser de suite l'hydrate de fer précipité, qui indiquera la classe dans laquelle sera placée la matière colorante.

Les principales fabriques de matières colorantes ont déjà une classification de leurs produits suivant leur solidité à la lumière, mais sur quoi se base cette classification ? Il est vrai que, se basant même sur une décomposition chimique mesurant exactement l'action des rayons lumineux, il restera au coloriste un travail demandant une grande pratique et un œil très exercé, pour pouvoir juger les degrés de fanage des différentes matières colorantes.

M. Paul Dosne traite ces différentes questions dans son travail. Il mentionne la protection de l'échantillon, le champ d'exposition et la détermination du moment de fanage. Je me range entièrement à ses vues dans ce sens. — Je n'ai voulu dans ce court résumé qu'énoncer une idée et indiquer un point de comparaison auquel on pourrait se rapporter pour amener toujours un peu plus de lumière dans la classification des nombreuses matières colorantes dont nous disposons.

Dr Émile Bechtel.

Il est regrettable que des questions aussi importantes ne soient pas portées à l'ordre du jour des Congrès de chimie appliquée, *ou soi-disant, et discutées, chaque année, de façon à amasser de suffisants documents pour permettre l'élaboration d'une méthode générale pratique d'essai des couleurs à la lumière.*

Ces recherches seraient certainement mieux à leur place, dans le programme desdits Congrès, que beaucoup de mémoires de chimie pure, dont l'intérêt n'est pas niable, mais qui sont plus indiqués pour les recueils scientifiques que pour les comptes rendus d'un Congrès intitulé pratique. Peut-être cela vient-il que, dans les Comités d'organisation, la balance n'est pas égale entre savants et techniciens ; qui dit collaboration ne dit pas forcément prédominance. Il est vrai qu'aujourd'hui tout savant veut être technicien!

Et pourtant ?...

(Note de la Rédaction.)

SUR UN ESSAI D'IMPRESSION DE ROUGE D'ALIZARINE SUR TISSU NON HUILÉ

Tout le monde connaît le rôle important des sulforicinates et sulfoléates dans l'impression du rouge d'alizarine sur coton, et sait qu'ils sont indispensables pour l'obtention d'une laque rouge de grande beauté et d'une solidité remarquable.

En effet, leur présence est nécessaire pour former une combinaison chimique, constituée par les oxydes d'aluminium et de calcium, l'alizarine artificielle et les corps gras.

Jusqu'à présent, on arrivait à ce résultat, en imprimant sur du tissu, préparé en matière grasse, une couleur contenant l'alizarine, les mordants d'aluminium et de calcium et une quantité d'acide acétique ou acide formique déterminée, empêchant la formation de la laque d'alizarine.

La préparation du tissu en sulforicinate ou sulfoléate est une manipulation coûteuse et peu pratique ; il en résulte, dans les dessins peu chargés, une perte en huile considérable, et, par suite de l'oxydation des matières grasses, on obtient des blancs jaunâtres, qui laissent à désirer. La suppression de cette préparation, en huile pour rouge turc, offre donc grand intérêt et est désirée depuis longtemps.

M. Paul Wilhelm, dans un travail remarquable, soumis à l'approbation de la Société Industrielle de Mulhouse, a publié un nouveau procédé permettant une impression directe sur tissu non huilé. Par une addition déterminée d'acide formique et d'acide lactique, il empêche une précipitation de l'acide sulforicinique par les mordants d'aluminium, de calcium et d'étain.

Cette propriété des sulforicinates, de former une combinaison insoluble avec les sels d'aluminium, de calcium, d'étain, etc., est due en majeure partie au groupe SO^3H. Nous avons pensé qu'il y aurait avantage à éviter la présence de ce groupe dans la molécule ; cette idée nous a conduit à étudier l'emploi de l'acide ricinique et de ses dérivés en impression.

M. Paul Juillard, dans son travail sur la constitution des huiles pour rouge turc, est arrivé à des conclusions intéressantes, desquelles il résulte que « les huiles pour rouge préparées au moyen de l'acide ricinique sont un mélange, à l'état de sels des acides mono- et polyriciniques et des acides mono- et polyricinosulfoniques. Les huiles pour rouge, obtenues avec l'huile de ricin, contiennent ou peuvent contenir, des acides diricinoléinesulfoniques mono- et polyriciniques, mono- et polyricinosulfoniques, sous la forme de sels et de ricinoléine ». (Paul Juillard, *Sur la constitution des huiles pour rouge turc.*)

Il est donc probable qu'une addition d'acide ricinique ou des acides polyriciniques, dans la couleur, soit seul ou en mélange, fournisse un bon résultat.

L'huile de ricin ou la ricinoléine,

$$\begin{array}{l} CH_2O.\ CO.\ C_{17}H_{32}OH \\ CH.O.\ CO.\ C_{17}H_{32}OH \\ CH_2O.\ CO.\ C_{17}H_{32}OH \end{array}$$

sous l'action de l'acide sulfurique ou acide chlorhydrique, donne naissance à divers produits de décomposition, dont la constitution varie suivant la concentration et la durée de l'action des réactifs. L'acide chlorhydrique, à 20° B., la scinde à froid, en peu de temps, en glycérine et acide monoricinique ; en chauffant le mélange quelques heures à 80°-90° C., ou en prolongeant le contact pendant un certain laps de temps, l'acide monoricinique formé au début est condensé en acides polyriciniques.

Ces acides polyriciniques, obtenus par polymérisation, sont des éthers de l'acide monoricinique.

L'acide ricinique :

$$OH.\ C_{17}H_{32}.\ COOH$$

forme un éther acide avec lui-même : l'acide diricinique :

$$OH.\ C_{17}H_{32}.\ CO.\ O.\ C_{17}H_{32}.\ COOH$$

qui se combine de nouveau à une molécule d'acide ricinique pour produire un acide triricinique, capable de se condenser avec une nouvelle molécule d'acide ricinique, etc. Ces acides polyriciniques ont été isolés par M. Paul Juillard, qui les a étudiés séparément.

Ce sont des huiles épaisses solubles dans l'éther, la benzine, le phénol, etc.

Il est facile d'introduire ces huiles dans un épaississant soit avant ou après sa cuisson, pour former une parfaite émulsion dans la masse.

Comme mordant, nous avons essayé le sulfocyanure, l'acétate et le nitrate d'aluminium ; c'est ce dernier qui donne les rouges les plus vifs. Une addition d'acide tartrique aide à l'avivage de la nuance.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Rouge M mère.

9 kgr.	amidon blanc.
35 litres	eau distillée.
17 l. 500	adraganthe 100 p. 100.
15 litres	acide acétique 40 p. 100.
19 kgr.	alizarine V D 20 p. 100 (Bayer).
2 kg. 200	alizarine V 2 AX 20 p. 100 (Bayer).
5 litres	huile tournante.

Cuire le tout jusqu'à transformation de l'amidon.

Les couleurs suivantes ont été imprimées sur tissu non huilé :

Couleur A.

1 litre	rouge M mère.
225 cmc.	oxalate d'étain 15° B.
170 cmc.	acétate de chaux 18° B.
150 cmc.	nitrate d'alumine 19° B.
150 gr.	acide monoricinique.

Couleur B.

1 litre	rouge M mère.
225 cmc.	oxalate d'étain 15° B.
170 cmc.	acétate de chaux 18° B.
150 cmc.	nitrate d'alumine 19° B.
150 gr.	acides polyriciniques.

Couleur C.

1 litre	rouge M mère.
225 cmc.	oxalate d'étain 15° B.
170 cmc.	acétate de chaux 18° B.
150 cmc.	nitrate d'alumine 19° B.
70 gr.	acide monoricinique.
70 gr.	acides polyriciniques.

Couleur D.

1 litre	rouge M mère.
225 cmc.	oxalate d'étain 15° B.
170 cmc.	acétate de chaux 18° B.
150 cmc.	nitrate d'alumine 19° B.
50 gr.	acide monoricinique.
100 gr.	acides polyriciniques.

Couleur E.

1 litre	rouge M mère.
225 cmc.	oxalate d'étain 15° B.
170 cmc.	acétate de chaux 18° B.
150 cmc.	nitrate d'alumine 17° B.
100 gr.	acide monoricinique.
50 gr.	acides polyriciniques.

Couleur F.

1 litre	rouge M mère.
225 cmc.	oxalate d'étain 15° B.
170 cmc.	acétate de chaux 18° B.
150 cmc.	nitrate d'alumine 19° B.
125 cmc.	acide polyricinique.
25 gr.	acide monoricinique.

Couleur G.

1 litre	rouge M mère.
225 cmc.	oxalate d'étain 15° B.
170 cmc.	acétate de chaux 18° B.
150 cmc.	nitrate d'alumine 19° B.
25 gr.	acides polyriciniques.
125 gr.	acide monoricinique.

Le vaporisage et le finissage ont été faits de la manière usuelle.

Les sept couleurs donnent un rouge de grande vivacité et d'une bonne solidité. Les couleurs D et F se distinguent des autres par la pureté de leur coloris.

Conclusions.

1° L'huile pour rouge turc peut être remplacée en impression directe par un mélange d'acides mono- et polyriciniques.

2° Le rouge le plus vif est obtenu par une couleur contenant une plus forte proportion d'acides polyriciniques que d'acide monoricinique.

FEHLING.

Janvier 1909.

TEINTURE DIRECTE ET FEUTRAGE DE LA LAINE

(CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE CES PHÉNOMÈNES)

Par M. Ed. MUELLER-JUSTIN.

Les phénomènes, le processus de la teinture directe a été et est encore, par ceux qui s'occupent de cette question, expliqué de façon différente. Toutes les nouvelles théories physico-chimiques sont essayées les unes après les autres afin de voir si elles peuvent s'adapter, du moins en partie, aux phénomènes en question. Les fibres textiles n'offrant chimiquement que peu ou pour ainsi dire pas de point d'appui, toutes les théories peuvent s'accommoder aux phénomènes de la teinture ou au moins partiellement. La grande difficulté est, à l'heure actuelle, de trouver celle qui réponde le mieux aux diverses opérations de la teinture pratique et, point essentiel, qui puisse rendre des services aux teinturiers professionnels et rendre leur métier un peu moins empirique.

Les deux grands camps d'explication des phénomènes « de la théorie » de la teinture étaient l'un, d'ordre purement chimique, l'autre, d'ordre mécanique. Par suite des nombreux travaux qui ont été faits dans le domaine physico-chimique, la plupart des partisans du second camp et même quelques-uns du premier, ont mis ces travaux à profit pour l'étude des phénomènes qui nous occupent. L'étude des colloïdes surtout contribue à jeter un nouveau jour dans les diverses phases de la teinture des textiles et du feutrage de la laine. Dans mes derniers travaux (1), j'ai décrit la teinture directe comme un phénomène d'absorption qui est provoqué par un état de la fibre se trouvant plus ou moins rapproché de celui du « gel »; en d'autres termes, l'absorption serait provoquée par l'état plus ou moins gélatineux, « quasi-gélatineux » de la fibre.

Depuis la publication des travaux en question, j'ai continué l'étude de ces phénomènes et particulièrement ceux de l'absorption des matières colorantes par différents corps.

Il est en effet intéressant d'étudier comment se comporte une matière colorante en solution vis-à-vis de différents corps ayant un grand pouvoir d'absorption. J'ai pris comme sujet d'étude, d'une part le charbon de sang (qui sert souvent de base pour ce genre d'étude), d'autre part du charbon de bois et de la laine.

En traitant séparément ces trois corps par une solution d'un colorant, du ponceau cristallisé par exemple, on remarque immédiatement une différence frappante. Le charbon de sang absorbe pour ainsi dire immédiatement et avec avidité, tandis que le charbon de bois n'absorbe rien, et la laine, dans les mêmes conditions, c'est-à-dire en opérant sans autres additions et à la température ordinaire, n'absorbe également rien. Pour faire absorber la laine, il faut la mettre dans d'autres conditions, il faut, dans beaucoup de cas, acidifier le bain et élever la température à celle voisine de l'ébullition. La laine, comparativement au charbon de bois, a besoin d'être mise dans un état autre ou du moins dans un état différant plus ou moins de son état ordinaire. En examinant séparément le charbon de sang, celui de bois et la laine au point de vue de la façon dont ils se comportent vis-à-vis de l'humidité, de l'eau, de la chaleur, des acides et des alcalis, nous trouvons que les deux premiers ne se modifient en aucune façon, qu'ils restent iner-

(1) *Bulletin de Rouen*, 32 (1904), I.

tes, tandis que la laine et les fibres textiles en général se modifient physiquement ; elles gonflent et cela plus ou moins, selon l'énergie de l'action exercée. Les fibres textiles présentent en ce sens, les caractères principaux des corps qui sont de nature colloïdale ; comparativement au charbon de sang, elles sont colloïdalement actives. Comme différence fondamentale des corps en question, nous pouvons établir les phases suivantes :

Le charbon de sang et le charbon de bois sont inertes vis-à-vis de l'humidité, de la chaleur, des acides et des alcalis, c'est-à-dire ils restent tels que, ils ne gonflent pas, ils sont « colloïdalement inactifs ».

Les fibres, par contre, gonflent par l'humidité, la chaleur, les acides et les alcalis ; elles sont « colloïdalement actives ». Dans le tableau ci-dessous A, je donne le résultat de quelques essais d'absorption comparative, faits avec des colorants de diverses familles.

Tableau A. — *Essais d'absorption.*

ABSORBANTS	PONCEAU CRISTALLISÉ 6 R	BLEU MÉTHYLÈNE nouv. N	SAFRANINE (S 150)	VIOLET AU MÉTHYL (BB 72 O)	BLEU PUR DIAMINE FF
Charbon de sang.	à la température d'appartement 25 p. 100 du poids du charbon.	à la température d'appartement 25 p. 100 du poids du charbon.	à la température d'appartement 20 p. 100 du poids du charbon.	à la temp. d'appartement 12,5 p. 100 du poids du charbon.	à la temp. d'appartement 11,5 p. 100 du poids du charbon.
Charbon de bois.	O n'absorbait ni en chauffant, ni par addition d'acide.	à la température d'appartement 0,25 p 100 du poids du charbon.	O	O	à la temp. d'appartement 0,75 p. 100 du poids du charbon.
Laine.	à la température d'appartement O à la température voisine de l'ébullition avec addition de 7 p. 100 du poids de la laine d'H_2SO_4 3,3 p. 100 du poids de la laine; avec excès de colorant et d'acide à température d'appartement; après 2 heures, la laine n'était que légèrement rose au lieu du rouge corsé obtenu par l'essai précédent.	à la température voisine de l'ébullition sans autre addition, 1 p. 100 du poids de la laine environ, le bain n'était pas épuisé, il s'épuise en ajoutant un peu de soude. Par addition d'acide acétique ou formique la teinte descend, la laine devient considérablement plus claire et le bain se charge de colorant.	à la température voisine de l'ébullition sans autre addition, environ 1 p. 100 du poids de la laine; par addition de soude le bain tire complètement, la teinte fonce. Par addition d'acide acétique, la teinte se démonte, elle devient beaucoup plus claire.	à la température voisine de l'ébullition sans autre addition, environ 1 p. 100 du poids de la laine. Par addition d'un peu de soude, le bain s'éclaircit, la teinte par contre ne fonce pas, s'éclaircit plutôt très légèrement. Le colorant non complètement absorbé est précipité dans le bain même.	à la température voisine de l'ébullition sans autre addition, 3 p. 100 environ du poids de la laine pas complètement épuisé. Par l'addition d'un peu d'acide acétique s'épuise complètement.

Ce tableau démontre la différence du pouvoir absorbant des corps essayés et les conditions les plus favorables sous lesquelles la laine absorbe plus facilement tel ou tel colorant. Nous y reviendrons plus loin.

J'ai étudié, d'autre part, la façon dont se comporte la laine en la traitant dans des bains acides et neutres. Nous savons, par la pratique, qu'en teignant avec trop d'acide ou en faisant bouillir trop longtemps, que les fibres de laine se collent ensemble. J'ai attribué cette particularité de la laine, désignée techniquement sous le nom de feutrage, à un état quasi gélatineux, se rapprochant de celui du gel.

Or, cette manière de voir, qui repose sur des observations faites et qui a été établie par déduction, fut contredite de différents côtés ; le feutrage de la laine en teinture, dans ce cas, est considéré comme provoqué par une manipulation excessive de la fibre et par l'ébullition du bain. Ceci est une constatation, mais nullement une explication ; cette dernière est alors généralement donnée par une théorie très ancienne, d'après laquelle le feutrage devrait être le fait de l'accrochement des fibres entre elles par les écailles que nous apercevons en examinant les fibres de laine au microscope. Cette théorie n'est pas soutenable, d'abord parce que l'accrochement des écailles devrait se faire beaucoup plus aisément à l'état sec, vu qu'à l'état humide les écailles sont incontestablement beaucoup plus molles, et au lieu de s'accrocher, elles glissent alors l'une à côté de l'autre. D'autre part, en admettant un simple accrochement des écailles, la nécessité d'employer, pour le feutrage, des alcalis ou des acides et de la chaleur ne s'explique plus.

Comme point d'appui de cette ancienne théorie, on prétend qu'en teignant de la laine en bourre ou en filés, sur appareil mécanique, un feutrage n'a jamais lieu.

Pour contrôler ces différentes assertions, ainsi que les observations que j'ai faites et les conclu-

sions que j'en ai tirées, j'ai fait des essais comparatifs d'une façon systématique.

Pour mes essais, j'ai employé de la laine peignée en mèches, et pour empêcher que pendant les essais, les fibres de laine ne glissent et ne se déplacent, j'ai fixé la laine peignée devant servir aux essais sur des agitateurs en verre au moyen d'un fil attaché à chaque bout de l'échantillon respectif. Pour chaque essai j'ai employé o gr. 5 de laine fixée comme indiqué et placée ensuite dans un tube à essai de grandeur suffisante. Le tableau B donne les différents essais faits et le résultat obtenu.

TABLEAU B. — *Essais de l'action de la chaleur et de l'acide sulfurique sur la laine dans des bains d'eau calcaire et d'eau distillée.*

Laine non traitée	LAINE TRAITÉE		
	Sans addition	Avec 5 p. 100 SO_4H_2 à 66° B.	Avec 20 p. 100 SO_4H_2 à 66° B.
		Les proportions d'acide se rapportent au poids de la laine.	
	Après une heure de traitement dans un bain-marie à l'ébullition, il n'a pas été possible de constater un collage des fibres de la laine comparativement à un type non traité. Le traitement a alors été prolongé pendant 4 à 5 heures, sans que les échantillons en traitement aient changé de position. Après ce temps, les échantillons ont été enlevés, séchés et comparés au point de vue du collage (feutrage).		
	EAU CALCAIRE (20° hydrotimétriques)		
	était très collé (feutré)	moins collé que sans addition	plus collé, très légèrement, plus que sans addition
o	10	5	10-11
	EAU DISTILLÉE		
	n'était que très légèrement collé	un peu collé, plus que sans addition	franchement collé, par conséquent plus que le précédent.
o	2	4	8

Les chiffres indiquent le degré de feutrage. o n'est pas feutré, 11 est le plus feutré.

Ces essais démontrent : *a*) Que la laine arrive à se feutrer, sans aucune action mécanique, en la traitant rien qu'à l'eau distillée suffisamment longtemps, à une température, voisine de celle de l'ébullition ;

b) Que le feutrage est favorisé par une addition d'acide, SO_4H_2, et cela d'autant plus que l'addition est grande ;

c) Que par un traitement comparatif dans de l'eau calcaire, le feutrage est plus prononcé qu'avec de l'eau distillée ;

d) Qu'une légère addition d'acide à l'eau calcaire, diminue le phénomène du feutrage, qu'une addition d'acide beaucoup plus forte le favorise. La constatation que l'eau calcaire feutre la laine beaucoup plus que l'eau distillée, est au premier abord assez surprenante, mais, en somme, la chose s'explique facilement, vu que l'eau calcaire agit comme des sels alcalins, qui, comme nous le savons, facilitent le feutrage. La constatation faite de l'action de l'eau calcaire correspond avec les observations faites dans la pratique que la laine traitée dans des bains bouillants neutres est plus ou moins altérée, qu'elle l'est davantage qu'en la traitant dans des bains bouillants acides. Il est à remarquer que dans la pratique, on emploie toujours, peut-être à quelques exceptions près, de l'eau calcaire.

Par ces essais, il est en outre démontré, comme j'ai déjà eu l'occasion de le communiquer dans des notes précédentes (1), que par un traitement prolongé à l'ébullition, et par une addition croissante d'acide, la laine se rapproche de l'état voisin du « gel » mais que pour la teinture, cet état voisin du gel n'est pas nécessaire. En effet, en teignant de la laine peignée avec des proportions normales d'acide sulfurique, 4 à 6 p. 100, pendant une heure à une température voisine de l'ébullition, en appareil par exemple il y a parfaitement teinture sans que nous puissions constater le moindre feutrage, d'autre part, le feutrage provoqué par l'ébullition, dans de l'eau calcaire, ne provoque pas la teinture d'un colorant qui ne monte pas en bain neutre.

Le rôle de l'acide, dans un bain de teinture, est conséquemment tout autre que celui que je lui avais attribué ; nous y reviendrons. Si les essais précédents ne confirment pas entièrement les vues que j'avais émises au sujet du processus de la teinture, elles confirment par contre *entièrement* celles que j'ai émises au sujet du processus du feutrage de la laine, savoir : « Le feutrage de la laine et du poil est provoqué par des alcalis, des acides, soit des combinaisons à réaction alcaline ou acide qui réa-

(1) *Loc. cit.*

gissent sur les fibres, soit sur leurs surfaces en les gélatinisant, c'est-à-dire en les amenant dans un état quasi gélatineux voisin du « gel ». Dans cet état, les fibres plus ou moins gélatineuses, se collent ensemble, se feutrent. Le feutrage est en outre favorisé par un frottement mécanique dit foulage.

Par le tableau A, nous avons vu les conditions les plus favorables sous lesquelles la laine absorbe certain colorant. Les colorants sulfonés, colorants acides, se comportent, en général, comme le ponceau cristallisé ; il y a toutefois quelques représentants, tels que le *rouge azoïque*, le *noir naphtol 12 B*, le *jaune indien*, le *violet formyl*, etc., qui sont absorbés, tirent en bains neutres ou très légèrement alcalins, puis les bleus alcalins qui tirent en bains franchement alcalins.

Nous voyons ensuite que les colorants basiques tirent mal en bains acides, qu'ils se démontent même dans ces bains, qu'ils tirent mieux en bains neutres et qu'en général une addition d'alcali (soude) en favorise l'absorption.

Ces constatations ainsi que des observations journalières faites dans la pratique tinctoriale, nous démontrent que les groupes de matières colorantes en général, et chaque colorant en particulier, se comportent différemment vis-à-vis du bain de teinture, y compris ses constituants. Nous pouvons par suite déduire qu'il s'établit une relation réversible d'une part entre le colorant et le bain de teinture, d'autre part entre le colorant et la fibre.

Ces relations ont déjà été reconnues en partie par d'autres auteurs, qui les ont attribuées aux électrolytes, se comportant de façon différente. Soit, d'une façon plus précise, on a cherché à expliquer l'action des acides et celle des alcalis par leur fonction électrolytique différente. Nous ne contestons pas les fonctions électrolytiques, quoique très faibles dans les cas qui nous occupent ; le processus et en particulier les phases de la teinture (la façon de se comporter à différentes températures et la diversité tinctoriale des colorants d'un même groupe) ne s'expliquent toutefois pas aisément par eux.

La relation réversible de laquelle il a été question plus haut, en d'autres termes le *processus de la teinture directe*, consiste, d'une part, dans le *coefficient de solubilité du colorant* dans le bain de teinture et, d'autre part, dans le *coefficient d'absorption de la fibre* à température déterminée, soit « dans la *différence inversement proportionnelle du coefficient de solution du colorant dans le bain de teinture* et du *coefficient d'absorption de la fibre à température déterminée* ».

Lorsqu'à température déterminée le premier est plus grand que le second, il n'y a pas d'absorption, par conséquent pas de teinture.

Lorsqu'au contraire le premier est plus petit que le second, il y a absorption et conséquemment teinture.

L'unisson d'un colorant, sa facilité plus ou moins grande d'unir, qui en teinture joue un rôle principal, s'explique aisément par la relation des coefficients en question. L'unisson d'un colorant est d'autant plus facile que le coefficient de dissolution, dans le milieu tinctorial, est plus grand par rapport à celui d'absorption de la fibre à température déterminée. En effet, des colorants d'une très grande solubilité dans le milieu tinctorial, tels que les *bleus carmin* et le *cyanol*, ayant par conséquent un coefficient de solubilité très prononcé, ne sont absorbés que très lentement (ils tirent lentement) et pas d'une façon absolument complète (ils ne tirent pas à fond) ; ceci par suite du coefficient d'absorption de la fibre relativement très faible. Les colorants peu solubles, par conséquent ayant un petit coefficient de solubilité, sont absorbés rapidement (ils tirent vite) : le coefficient d'absorption de la fibre pour ces colorants est très prononcé. Ces colorants tels que les *rouges pour drap*, les *bleus lanacyl*, certains *violets acides*, certains *noirs acides*, etc., doivent être teints avec précautions pour modérer la rapidité d'absorption de la fibre et pour maintenir, autant que possible, l'équilibre entre les deux coefficients. Lorsque cet équilibre est dépassé, on peut, pour un grand nombre de colorants, le ramener par ébullition prolongée du bain ; le coefficient de solubilité devient plus prononcé, une partie du colorant se trouvant sur la fibre est redissoute puis absorbée à nouveau et ainsi de suite jusqu'à l'équilibre complet des deux coefficients.

Le graphique (fig. 1) démontre les courbes des colorants suivant leur coefficient de solubilité et celui d'absorption de la fibre. Les coefficients d'absorption, *ca*, sont portés en ordonnées et les coefficients de solubilité, *cs*, en abscisses.

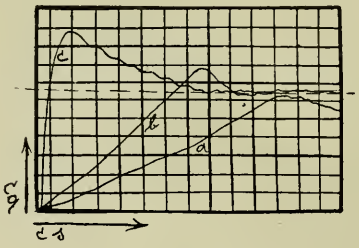


Fig. 1. — Unisson.

La courbe *a* figure un colorant d'un unisson très facile, tel que le *cyanol extra*. On remarque qu'il n'atteint pas complètement la ligne d'équilibre, il reste une partie, quoique petite, non absorbée dans le bain ; en prolongeant l'opération, la courbe descend encore, le bain se charge à nouveau, la fibre lâche du colorant.

La courbe *b* figure un colorant d'un unisson moyen, un *ponceau* par exemple ; la courbe dépasse un peu la ligne d'équilibre, mais y revient rapidement en s'y maintenant ou à peu près.

La courbe *c* figure un colorant d'un unisson très difficile, tel que les *rouges pour drap* par exemple ;

la courbe monte presque en ligne droite bien au-dessus de la ligne d'équilibre et n'y redescend que très lentement.

Revenons maintenant à la nécessité d'acidifier le bain de teinture pour la plupart des colorants sulfonés. D'après les essais faits, et que nous venons de citer dans la présente note, ainsi que des observations faites industriellement, il résulte que l'acide agit sur le coefficient de solubilité en le diminuant vis-à-vis du coefficient d'absorption de la fibre. Prenons les colorants, par ordre de leur solubilité dans de l'eau distillée, nous trouverons que pour les colorants très solubles, il faut, pour la teinture, l'addition d'un acide énergique tel que l'acide sulfurique, que pour les moins ou peu solubles, l'addition d'un acide faible, tel que l'acide acétique suffit, qu'avec l'acide sulfurique « l'absorption » est tellement rapide qu'un unisson de la teinte devient dans beaucoup de cas impossible, que beaucoup de ces derniers montent, même sur un bain neutre, par conséquent sans addition d'acide. La constatation que les colorants directs pour coton (couleurs diamine) montent d'autant moins sur laine que le bain est plus alcalin, que certains d'entre eux ne montent pour ainsi dire pas du tout sur laine, dans des bains alcalins, provient de ce que le coefficient de solubilité de ces colorants augmente par l'alcalinité croissante du bain. Un autre fait confirmant notre manière de voir est que les teintes directes des colorants acides sur laine ne lâchent (déteignent) pas dans de l'eau acidulée, qu'elles lâchent souvent dans de l'eau neutre et qu'elles lâchent davantage, dans de l'eau alcalinisée.

Pour les colorants basiques, la chose est pour ainsi dire diamétralement opposée. Leur coefficient de solubilité est plus prononcé dans un milieu acide que dans un milieu alcalin. Dans un bain acide, ces colorants tirent mal, ils y sont en général plutôt démontés. Dans un bain légèrement alcalin, ils tirent mieux, si toutefois ils ne précipitent pas déjà, dans le bain même.

Pour ce qui concerne le rôle du sulfate de soude en teignant en bain acide, j'ai déjà eu l'occasion de me prononcer à ce sujet : c'est, d'une part, celui de rendre le bain plus dense de façon à élever son degré d'ébullition, d'autre part, à atténuer l'effet de l'acide. En présence de sulfate de soude, l'acide sulfurique est combiné sous forme de bisulfate de soude. Le SO_4H_2 ou son ion, n'étant pas libre, agit plus lentement. Le démontage au sulfate de soude repose sur le même principe. En traitant de la laine teinte, en bain acide, sur un bain frais, avec du sulfate de soude, l'acide resté dans la fibre, même après lavage, et qui empêche le colorant de se redissoudre dans le milieu immédiat, est enlevé par le sulfate de soude. L'acide se détache alors de la fibre, et le coefficient de dissolution augmentant, la teinte se démonte.

CONCLUSION

Le processus de la teinture directe des fibres et particulièrement celui de la teinture de la laine est à considérer comme étant provoqué, en premier lieu, par l'activité colloïdale de la fibre en milieu liquide à température déterminée, ensuite par la différence inversement proportionnelle du coefficient de solubilité du colorant dans ce milieu (le milieu tinctorial) et du coefficient d'absorption de la fibre lorsqu'elle se trouve dans l'état d'activité colloïdale déjà citée.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les essais d'absorption du tableau A ont été faits avec :

Charbon de sang	1 gramme.
Charbon de bois	1 —
Laine (mèche de peigné, techniquement propre)	1 —
Eau	60 cmc.
Solution de colorant, 1 gramme colorant dans	400 cmc. d'eau.

Pour le charbon de sang et de bois, les solutions de colorants ont été ajoutées petit à petit, jusqu'à ce que, après quelques minutes de repos, une goutte sur papier-filtre donne une auréole encore très légèrement teintée.

Pour la laine, le traitement a été fait jusqu'à ce que le bain reste légèrement teinté, que la laine ne tire plus. Durée de l'opération : 45 minutes environ, à une température voisine de l'ébullition.

Pour les essais de feutrage, ont été employés :

Laine (mèche de peigné)	5 grammes.
Eau	35 cmc.

Paris, en janvier 1909.

NOUVELLES COULEURS

Indigo MLB/2 B pate a 20 p. 100 (*Farbw. v. Meister, Lucius & Brüning*).

(*Ech. nos* 13 *et* 14.)

A côté de l'*indigo synthétique MLB*, les Farbwerke avaient aussi les *indigos MLB/R* et *MLB/2 R*, dérivés chlorés du précédent.

L'*indigo MLB 2B* est un dérivé bromé dont les qualités remarquables ont été récemment mises en lumière avec le *bleu ciba*.

Sur laine, l'*indigo MLB/2 B* fournit un bleu vif et pur, supérieur comme solidité, à l'*indigo MLB* ou *MLB/2 R*. Sur le coton, les teintures sont plus verdâtres et plus vives que celles de l'*indigo MLB/2 R*, la solidité est la même, mais elle est supérieure à celle de l'*indigo MLB*.

En impression, l'*indigo MLB/2B* se laisse facilement réduire et on peut le ronger au chlorate ; on peut donc l'employer en impression vapeur ou pour les genres enluminés.

Noir diphényle et rouge para.

Éch. n° 15.

On foularde le tissu en β-naphtol, sèche, imprime le noir, vaporise 1 minute, foularde dans le bain de paranitraniline, savonne et rince.

Préparation au β-naphtol.

25 gr. β-naphtol R
25 gr. soude caustique à 40° B.
20 gr. savon para PN
3 gr. émétique
5 gr. glycérine
1 litre.

Noir.

500 gr. adragante 60 : 1.000
100 gr. kaolin 1 : 1
57 gr. sel d'aniline
16 gr. base pour noir diphényle I brev.
5 gr. brun naco D
12 gr. huile d'aniline
50 gr. acide acétique à 6° B.
20 gr. chlorure d'aluminium à 30° B.
30 gr. chlorate de soude
70 gr. eau
20 gr. sulfure de cuivre, en pâte à 30 p. 100
105 gr. eau
15 gr. solution de vanadine à 1 : 1.000
1 kgr.

Bain de paranitraniline.

14 gr. de paranitraniline diazotée par litre.

Rouge solide azidine (*Carl Jäger*).

Éch. n° 16.

Ce rouge a fait partie de la série des couleurs azidine, dont nous avons déjà donné un type dans l'un de nos derniers numéros (janvier).

Ce colorant substantif teint le coton à la façon habituelle, sur bain de sulfate de soude ou de sel marin.

Bleu marine breveté LER (*Farbw. v. Meister, Lucius & Brüning*).

(Éch. n° 17.

C'est un colorant pour laine. On teint à l'ébullition, pendant 1 heure à 1 heure et quart, avec 20 p. 100 sulfate de soude et 4 p. 100 acide sulfurique.

Le *bleu marine breveté LER* teint bien et est bon marché.

Vert noir amido B (*Farbw. v. Meister, Lucius & Brüning*).

(Éch. n° 18.)

L'emploi de ce colorant est indiqué pour les tissus de confection (dames et hommes) et pour les filés devant subir un très léger foulon à l'eau ou au savon. La teinture se fait sur bain de sulfate de soude et acide sulfurique : on chauffe lentement à partir de 50° C., et fait bouillir 1 heure à 1 heure et demie. Le coton est complètement réservé.

Le *vert noir amido B* tire aussi sur bain neutre, on peut donc l'employer pour la teinture de la milaine.

La teinture résiste bien aux alcalis et à la lumière ; la solidite au lavage et au savon est modérée ; par contre, elle supporte bien le décatissage et le soufrage.

Gris d'alizarine a l'acide R. — Noir bleu d'alizarine a l'acide 3 BN. — Bleu mordant solide EG (*Farbw. v. Meister, Lucius & Brüning*).

(Éch. n°s 19, 20 et 21.)

Ce sont des colorants se développant au chrome en un seul bain ou en deux bains, sur barques ou sur appareils.

Le *noir bleu d'alizarine à l'acide 3 BN* fournit des nuances très solides sous tous les rapports ; celles du *gris d'alizarine à l'acide R* sont moins solides, mais son bon marché et son unisson le feront employer pour les articles courants bon marché ou la teinture de la laine de qualité inférieure, laine renaissance, etc.

Les deux colorants, ensemble ou séparément, peuvent être nuancés pour l'obtention de nuances modes : beige et gris ardoise.

Le *bleu mordant solide EG*, dont les nuances sont plus bleuâtres que celles des colorants ci-dessus, unit très bien. On peut l'employer pour bleu foncé ou pour mélanges de tous genres.

Noir d'alizarine a l'acide SK et SKT (*Farbw. v. Meister, Lucius & Brüning*).

(Éch. n°s 22 et 23.)

Ces nouvelles marques ont, sur les anciennes, l'avantage de mieux unir et d'être bien solides au foulon, à la lumière et au décatissage : elles conviennent donc pour la teinture grand teint. La teinture se commence sur bain acétique, elle se termine sur bain sulfurique. On chromate sur le bain de teinture. On peut aussi teindre la marchandise mordancée préalablement au chrome.

Le coton n'est pas teint.

Noir diamine DB (*Cassella et Manuf. Lyon.*).

(Éch. n° 24.)

Ce noir fournit des teintures directes ou des teintures développées. Les teintes directes sont bleu gris (10 p. 100) ou bleu foncé (2,5 p. 100) ; les teintes développées au β-naphtol, deviennent bleu marine ; avec diamine, elles fournissent un noir bien nourri.

Les teintures développées sont solides aux acides et au lavage.

La teinture s'effectue comme pour la couleur diamine ainsi que le diazotage et le développement.

SOCIETÉS INDUSTRIELLES

Comité de chimie.

ROUEN. — *Séance du 15 janvier 1909.*

La séance est ouverte à 5 heures et quart.

Sont présents : MM. E. Blondel, Houzeau, Ch. Reber, Labarre, Weber, Fehling, Michel, Kœchlin, Gasly, R. Blondel.

Absents et excusés : MM. J. Reber, Frey et G. Masure.

M. E. Blondel préside ; il donne lecture :

1° De la lettre et de la circulaire du Comité français de patronage du 7e Congrès international de chimie appliquée, qui aura lieu à Londres en mai 1909 ;

2° De deux notes de M. Saget concernant la teinture à la même hauteur de ton et en un seul bain d'un mélange de coton ordinaire et de soie-viscose, etc. Le Comité demande la publication de ces deux notes au Bulletin et remercie M. Saget. L'impression de ce travail est votée avec tirage à part de 25 exemplaires pour l'auteur ;

3° D'une circulaire de M. l'Inspecteur d'Académie, relative à un projet d'érection de monument à Marcelin Berthelot. Le Comité émet un avis favorable à la participation de notre Société et pense que son président a le plus qualité pour la représenter. Cette circulaire est renvoyée au bureau ;

4° Un ouvrage de M. Georges Bouchard sur les matières grasses, soumis à l'examen du Comité, a paru bien documenté et digne d'intéresser ceux qui s'occupent de l'étude de ces matières ;

5° Un ouvrage de M. Ladenbourg sur l'Histoire du développement de la Chimie, est confié à l'examen de plusieurs de nos collègues.

M. E. Blondel, qui était absent à la dernière séance, avait deux nouveaux prix à proposer pour le programme de 1909 ; les voici :

1° Médaille d'or pour un colorant jaune aussi intense et aussi vif que le jaune de chrome. Le nouveau colorant, destiné à remplacer en teinture le chromate de plomb, devra, comme ce dernier, résister au savonnage bouillant, sans maculer les blancs, avec lesquels il pourrait être associé dans les tissus. Sa résistance à la lumière devra être égale à celle du jaune de chrome. Il devra en outre fournir les teintures unies sur fils dévidés et ne pas dépasser le prix de revient du jaune au chromate de plomb.

2° Médaille d'or pour un colorant orangé aussi intense et aussi vif que l'orange de chrome. Le nouveau colorant, destiné à remplacer en teinture le chromate de plomb basique, devra comme ce dernier résister au savonnage bouillant sans maculer les blancs avec lesquels il pourrait être associé dans les tissus Sa résistance à la lumière devra être égale à celle de l'orange de chrome. Il devra en outre fournir des teintures unies sur les fils dévidés et ne pas dépasser le prix de revient de l'orange au chromate de plomb basique.

Cette proposition de M. Blondel, qui est en quelque sorte le corollaire de sa récente communication sur les teintures au chromate de plomb, est adoptée par le Comité.

M. Blondel rappelle ensuite que le moment est venu d'attribuer la donation fondée par M. Schultz et que cette initiative doit venir du Comité.

Lecture est donnée par M. Fehling d'une étude de M. Frey sur la note de M. Kopp concernant l'emploi d'une émulsion d'huile de ricin, comme substitut des sulforicinates dans l'impression du rouge d'alizarine. M. Frey conclut à la publication de cet intéressant travail. Le Comité remercie MM. Frey et Fehling et vote la publication au Bulletin de la note de M. Kopp suivie des commentaires et documents de M. Frey. Un tirage à part est demandé de 25 exemplaires pour M. Kopp et de 25 exemplaires pour M. Frey.

Le Comité invite les Commissions chargées de présenter des rapports sur les mémoires soumis au concours des prix et à les déposer à la séance de février, dernier délai.

Le Comité procède ensuite à l'élection de son bureau.

A l'unanimité sont réélus :

Président	MM.	J. Reber.
Vice-Présidents . . .		E. Blondel. G.-A. Le Roy.
Secrétaire		E. Gasly.
Secrétaire adjoint . .		G. Masure.

Délégués :

A la Publicité. . . .	L. Monet.
Aux Prix	Buguet.
Au Règlement. . . .	Gascard père.

M. Émile Blondel exprime au Comité ses remerciements.

La séance est levée à 6 heures trois quarts.

A l'issue de la séance, un dîner amical réunit, comme tous les ans, la plupart des membres du Comité.

MULHOUSE. — *Séance du 3 février 1909.*

La séance est ouverte à 6 heures.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Em. Baumann, Alph. Brand, C. Favre, Ch. Vaucher, M. Battegay, E. Bourcart, F.-H. de Niederhausern, Léon Bloch, Ch. Weiss, G. Wyss, Aug. Thierry, Mieg, Louis Zuber, Félix Binder, Ferd. Oswald ; total, 16 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

1. *Safranines* (*Sur quelques dérivés des* —). Pli cacheté Gassmann n° 937, du 14 décembre 1896. Rapport de M. E. Nœlting. — Conformément aux conclusions du rapporteur, le comité vote l'impression du pli Gassmann et du rapport de M. Nœlting.

2. *Indulines et rosindulines* (*Sur la formation des* —). Pli cacheté Gassmann n° 938, du 14 décembre 1896. Rapport de M. E. Nœlting. — Le comité, approuvant les conclusions du rapporteur, décide la publication du pli cacheté n° 938, du 14 décembre 1896, suivi du rapport de M. Nœlting.

3. *Réserve blanche au prussiate rouge sous couleurs d'indanthrène, son association avec le noir d'aniline.* Pli cacheté Raczkowski n° 1493, du 23 août 1904. — Le rapporteur, M. Battegay, conclut à l'insertion au Bulletin du pli n° 1493 de M. Ch. Raczkowski, suivi de son rapport. — Adopté.

4. *Gros bleu indigo réserve sous rouge de paranitraniline.* Pli cacheté Syhra n° 1035, du 23 juin 1898. Rapport de M. A. Lipp. — Les détails de l'impression de l'indigo avec glucose et alcali comme réserve sous rouge de paranitraniline ainsi que celle des réserves jaunes et olives à base de chromate de plomb, donnés par M.N.-A. Syhra dans le pli cacheté n° 1035, du 23 juin 1898, sont décrits dans le brevet allemand n° 108504 de M. Gandourine, pris le 10 novembre 1898.

La date du dépôt du pli est antérieure à celle du

brevet, ce qui établit la priorité de M. A.-N. Syhra, et le procédé était intéressant à l'époque où il a été déposé.

Depuis des fabrications plus avantageuses ont remplacé cette façon de travailler, et je vous propose donc le dépôt du pli n° 1035 aux archives et l'insertion du présent rapport au procès-verbal. — Adopté.

5. *Mordançage du coton par fixation de l'oxyde métallique au moyen d'un sulfure alcalin.* Pli cacheté Bontemps n° 896, du 12 juin 1896. Rapport de M. Alp. Brand. — Le rapporteur conclut au dépôt du pli aux archives. Copie du rapport sera adressée à l'auteur dès que la Société industrielle aura connaissance de son adresse qu'elle n'a pu se procurer.

6. *Agenda Dunod. — Chimie.* — Éditeurs H. Dunod et E. Pinat. — Le comité remercie les éditeurs de l'envoi qu'ils ont bien voulu faire à la Société industrielle de cet ouvrage.

La séance est levée à 6 heures trois quarts.

REVUE DES JOURNAUX

MACHINES A IMPRIMER (Commande électrique). Rapport de MM. ZWEIFEL, VENABLES et KAMMERER sur le travail présenté par les ateliers d'Oerlikon et la maison J. Heilmann et Cie. (Concours au prix n° 87 : Commande électrique d'une machine.) (*Bull. Soc. Ind. de Mulhouse*, 1908, p. 213.)

Le prix n° 87 est relatif à la commande électrique d'une machine à imprimer, d'une machine à papier ou de toute autre machine à vitesse très variable par un moteur triphasé alimenté à fréquence et tension constantes.

Les conditions à remplir par le moteur sont les suivantes : Pour un couple donné, qui, à la vitesse de régime, correspondra au moins à 10 chevaux, et des vitesses variables (par un moyen électrique) du simple au quintuple, le rendement du moteur, y compris les pertes accessoires dans les résistances, etc., ne sera jamais inférieur à 0,40 et son facteur de puissance jamais inférieur à 0,40. A vitesse normale et pour le couple normal le rendement et le facteur de puissance seraient d'au moins 0,75.

Ce prix a un intérêt actuel assez grand; en effet, les distributions de courants triphasés se multiplient de plus en plus et remplacent souvent celles plus anciennes à courant continu: d'autre part, l'industrie, gâtée peut-être un peu par la souplesse du moteur à courant continu et séduite par les avantages d'ordre général de la commande électrique, demande au moteur triphasé de s'adapter directement aux machines à vitesse variable, comme son frère aîné, le moteur à courant continu. Ce besoin était si pressant, tant dans l'industrie que pour la traction, que, depuis bientôt dix ans, les électriciens travaillent à la solution de ce problème. C'est sous cette impulsion que le moteur monophasé à collecteur a été créé avec une quantité de variantes.

Le moteur monophasé à vitesse variable est aujourd'hui complètement entré dans la pratique, mais il présente, entre autres, l'inconvénient de ne pas toujours pouvoir s'appliquer sur un réseau triphasé sans troubler l'équilibre des phases.

Le moteur triphasé asynchrone, le seul employé pour la commande directe, puisque le moteur synchrone ne démarre pas, possède, au glissement près, une vitesse fixe, fonction du nombre de pôles du circuit primaire.

Il y a deux moyens de faire varier sa vitesse : Le premier consiste à agir sur le glissement. Celui-ci étant fonction de la charge et de la résistance du circuit secondaire, il est facile de l'augmenter et par conséquent de diminuer la vitesse en intercalant des résistances variables dans le circuit secondaire: c'est un moyen très simple, mais peu économique, puisqu'une grande partie de l'énergie est transformée en chaleur dans ces résistances; cependant ce moyen a été employé dans certaines manufactures d'impression. On a cherché, et ceci semble être une solution d'avenir, un moyen de récupérer ces pertes d'une façon quelconque, soit par couplage de plusieurs moteurs en cascade (comme dans les chemins de fer de la Valteline), soit par des transformateurs à rapport variable avec commutation.

Le second moyen général de modifier la vitesse des moteurs asynchrones consiste à changer le nombre de pôles. C'est celui qui est employé par les ateliers d'Oerlikon depuis nombre d'années, et qui fait l'objet du présent travail de concours.

Les ateliers d'Oerlikon ont installé chez MM. Heilmann et Cie de Mulhouse deux types de moteurs, l'un donnant au maximum de vitesse 20 chevaux et l'autre 30 chevaux : les deux à 4 combinaisons de pôles, à savoir :

6 8 12 et 16 pôles correspondant
à 980 740 465 et 350 tours par minute.

Le secondaire des moteurs étant bobiné en court-circuit, on passe d'une vitesse à l'autre sans gradation. Le rapport de vitesse total obtenu de cette façon par moyen électrique est de 2,8 à 1. Ce rapport n'était pas suffisant pour les machines à 8 couleurs, aussi l'a-t-on augmenté par un changement de vitesse par engrenages, ce qui porte le rapport total à peu près au double.

Faisons remarquer immédiatement que le programme du prix spécifie une variation de vitesse du simple au quintuple par un moyen électrique et non pas par la combinaison d'un moyen électrique et mécanique.

Les ateliers d'Oerlikon font remarquer, il est vrai, qu'un moteur donnant par commutation de pôles une variation de 1 à 5 serait parfaitement réalisable, mais un tel moteur n'a pas encore été exécuté. Les autres conditions du prix relatives au rendement et au facteur de puissance sont largement remplies dans les limites de variations atteintes. En effet, pour le petit moteur le rendement pour la première vitesse est de 0,69 et le facteur de puissance de 0,43 et pour la quatrième vitesse ces valeurs montent à 0,87 et 0,81.

Pour le grand moteur et la marche à 8 couleurs le rendement varie de 0,68 à 0,76 et le cos. φ de 0,49 à 0,66 pour le premier état mécanique et de 0,76 à 0,85 (rend.) et 0,66 à 0,80 (cos. φ) pour le deuxième.

Il n'est pas possible de conclure de ces chiffres que les limites prescrites par le programme ne seraient pas dépassées, si la variation de vitesse était de 1 à 5 au lieu de 1 à 2,8.

Un dernier point sur lequel nous voudrions insister est le fait qu'entre les limites extrêmes, le moteur ne peut prendre que 4 vitesses seulement, sans intermédiaires. Il se peut, ainsi que le dit la maison Heilmann dans son rapport, que cette variation saccadée suffise à ses besoins. Nous croyons cependant qu'elle ne suffirait pas à toutes les maisons d'impression sur tissus.

Dans tous les cas elle serait inadmissible pour la commande d'une machine à papier qui demande une variation très lente. Au moment où le prix 87 a été proposé par le comité de mécanique, ces moteurs à commutation de pôles étaient connus et ce n'est pas leur application directe que visait le prix, mais une solution plus complète de la question.

Les conditions imposées par le programme des prix ne sont donc pas réalisées dans tous leurs détails; néanmoins l'application de ces moteurs dans l'établissement de MM. Heilmann et Cie est très intéressante et elle a donné des résultats satisfaisants et dignes de remarque.

Il y a en effet des inconvénients sérieux à l'emploi des moteurs à vapeur pour la commande des machines d'impression, et l'économie que l'on peut espérer théoriquement de l'utilisation de la vapeur d'échappement de ces moteurs pour les sécheries est souvent illusoire, tant à cause de la disproportion qui existe entre la vapeur consommée par le moteur et celle nécessaire à la sécherie, qu'à cause des frais d'installation qu'elle nécessite. La solution idéale pour une installation neuve serait évidemment de combiner la commande électrique des machines à imprimer avec l'utilisation pour le séchage de la vapeur ayant déjà travaillé plus ou moins dans un moteur à vapeur central.

Sans être parfaite, l'installation de MM. Heilmann et Cie est une solution partielle du problème; elle donne à l'imprimeur une indépendance complète entre la force motrice et le séchage et, ainsi que des essais faits par MM. Heilmann et Cie en collaboration avec les ateliers d'Oerlikon l'ont démontré, les frais de cette force motrice par 100 mètres de tissu imprimé sont assez réduits. Un extrait du rapport de ces essais mérite d'être publié au Bulletin. La commission propose donc la publication d'un extrait du rapport présenté et demande qu'il soit accordé une médaille tant aux ateliers d'Oerlikon qu'à la maison Heilmann et Cie (1).

Résumé du mémoire présenté par les ateliers d'Oerlikon sur la commande électrique des machines à imprimer de la maison J. Heilmann et Cie.

Description des moteurs. — Ces moteurs comportent, comme les moteurs asynchrones ordinaires, un stator et un rotor composés de tôles de fer isolées et munies d'encoches. Les rotors sont bobinés en court-circuit avec du fil de laiton de manière à obtenir un couple plus grand au démarrage.

Les stators ont des enroulements en tambour: ils portent deux enroulements distincts répartis dans 72 encoches, dont l'un peut former 6 et 12 pôles et l'autre 8 et 16. Ces enroulements sont groupés à volonté en série ou en parallèle, suivant que l'on veut obtenir une puissance plus ou moins grande du moteur aux différents étages de vitesse.

Un commutateur relativement simple permet de passer en marche d'un nombre de pôles déterminé au suivant ou au précédent.

Valeurs caractéristiques des moteurs. — Les deux tableaux ci-dessous donnent les puissances nominales et les valeurs du rendement et du facteur de puissance à pleine charge pour les différents étages de vitesse des deux moteurs.

(1) Dans sa séance du 30 octobre 1907, la Société industrielle a décerné des médailles de bronze aux ateliers d'Oerlikon et à MM. Heilmann et Cie.

Ces résultats n'ont pas été obtenus directement pa un essai au frein, mais calculés par la méthode des pertes séparées en se servant de résultats obtenus sur des moteurs analogues.

Moteur Type 838

PÔLES	TOURS	CHEVAUX	RENDEMENT	COS. φ
16	337	9	76	0,65
12	470	14	77	0,68
8	735	20	85	0,78
6	970	30	86	0,81

Moteur Type 360

PÔLES	TOURS	CHEVAUX	RENDEMENT	COS. φ
16	350	7	74	0,52
12	465	10	74	0,64
8	740	15	85	0,80
6	980	20	88	0,84

ESSAI PRATIQUES

1. *Machine à quatre rouleaux.*

En marche normale, cette machine, actionnée par le moteur 360, faisait aux quatre étages de vitesse du moteur	45	56	88	115 tours
de rouleau par minute. La puissance absorbée correspondante était de.	5.040	6.420	9.000	12.000 watts
soit sur l'arbre du moteur	4,7	6,0	9,9	14,9 chev.
avec un rendement du moteur de	69	69	81	87 p. 100

La puissance reste donc très sensiblement proportionnelle à la vitesse dans les limites considérées.

Un tour de rouleau à la minute correspond en moyenne à 110 watts absorbés (max. 115 min. 102). La consommation moyenne par 100 mètres de tissu imprimé est de 0,41 kw.-heure.

2. *Machine à huit rouleaux.*

Cette machine, commandée par le moteur 838, est actionnée au moyen d'un train d'engrenages à changement de vitesse dont les deux rapports sont respectivement 1 : 23 et 1 : 10.

Avec le premier étage mécanique de vitesse (1 : 23) la machine à imprimer faisait en marche normale avec huit couleurs aux quatre positions du commutateur :

	16	20,4	31,5	41,5 tours
de rouleau par minute. La puissance absorbée correspondante était . .	4.980	6.240	9.000	11.640 watts
soit sur l'arbre du moteur	4.6	5,9	9.3	12,5 chev.
avec un rendement du moteur de . .	68	70	77	76 p. 100
Au deuxième étage mécanique de vitesse (1 : 10) on a trouvé pour des vitesses de .	37	46	73	93 tours
de rouleau à la minute, une puissance absorbée de.	9.600	12.600	18.000	24.000 watts
soit sur l'arbre du moteur	10	13	21	28 chev.
avec un rendement de	76	76	86	85,5 p. 100

La puissance reste également à peu près proportionnelle à la vitesse, toutefois elle est un peu plus forte aux faibles vitesses.

Un tour de rouleau par minute correspond en moyenne à 295 watts avec le rapport d'engrenages de 1 : 23 et à 258 watts avec le rapport 1 : 10.

La consommation moyenne par 100 mètres de tissu imprimé est de 1,1 kw.-heure dans le premier cas et de 0,95 kw.-heure dans le second.

Des essais faits avec la même machine ne marchant qu'à deux couleurs ont montré que la consommation de courant était sensiblement réduite, elle n'atteint que 0,46 kw.-heure par 100 mètres imprimés pour les faibles vitesses et 0,32 kw.-heure pour les fortes vitesses.

RONGEANT diazo sur teintures rongeables au chlorate prussiate. (Pli cacheté du 11 novembre 1907 des fabriques de produits chimiques de Thann et Mulhouse.) (*Bull. Soc. ind., Mulhouse*, 1908, p. 241.)

Le diazoparanitroanisol se laisse incorporer à la couleur rongeant au chlorate prussiate, à condition que cette couleur rongeant ait séjourné quelque temps (sans doute jusqu'à ce que le prussiate jaune ait été oxydé en prussiate rouge) ou qu'elle ait été chauffée à 60° C. environ. Une couleur rongeant fraîche décompose instantanément le diazo en dégageant de l'azote.

Ce premier fait permet donc de ronger en rouge paranitroorthoanisidine et en autres couleurs diazos toutes les teintures sujettes à être rongées au chlorate prussiate (comme l'indigo, beaucoup de colorants basiques et autres) à condition de préparer les teintures au naphtolate de soude avant d'imprimer le rongeant.

Ces observations ont été faites par MM. Edmond Bourcart et Alphonse Brand.

Ci-joint des échantillons (1) rongés sur indigo d'après le susdit procédé : l'un avec paranitroorthoanisidine et l'autre avec métanitroorthoanisidine.

Rapport de MM. BATTEGAY sur le travail précédent.

L'enlevage rouge-azoïque vapeur sur bleu cuvé et autres fonds rongeables par le chlorate prussiate a été exécuté par MM. Bloch et Zeidler et M. Brandenberger en 1897 (2). Ces auteurs ont ajouté au chlorate prussiate le sel diazonium de la paranitraniline et ont imprimé le rongeant sur le tissu teint en indigo ou autres colorants, et préparé en β-naphtolate de soude. Vu la sensibilité des sels diazoniums vis-à-vis du prussiate jaune (3), ces mêmes auteurs ont employé le prussiate rouge.

Dans le travail présent, MM. E. Bourcart et A. Brand préconisent l'emploi d'un sel diazonium analogue : le diazo de la paranitroorthoanisidine, et ils transforment le prussiate jaune en ferricyanure dans la couleur même. En admettant que l'oxydation en prussiate rouge se fasse normalement, il y aurait formation d'une molécule de soude caustique par molécule de ferrocyanure.

$$6\ Na_4Fe(CN)_6 + NaClO_3 + 3\ H_2O = 6\ Na_3Fe(CN)_6 + NaCl + 6\ NaOH$$

(1) Ces échantillons ont été déposés aux archives.

(2) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1898, janvier-février-mars.

(3) Silbermann. *Fortschritte auf dem Gebiete der chem. Techn. der Gespinnstfasern*, II, p. 325. Sklowski, 1903, mentionne la décomposition des bases diazotées par le prussiate jaune pour l'appliquer dans la réserve des teintures avec azoïques.

Cette soude caustique est neutralisée dans la couleur par l'acide tartrique.

J'ai imprimé (1) sur indigo foncé la couleur suivante, indiquée par les auteurs :

32 à 40 gr. ferrocyanure de soude } dissoudre
200 gr. eau }
70 gr. amidon blanc
80 gr. amidon grillé
148 à 100 gr. adragante 50/1000
Cuire et ajouter à chaud :
160 à 200 gr. chlorate de soude
Après dissolution :
80 gr. acide tartrique
100 gr. adragante 50/1000
Chauffer à 60° C. et ajouter à froid :
46 gr. ammoniaque 18 p. 100 }
74 gr. acide acétique 40 p. 100 }

10000 gr. laisser reposer quelques heures
900 gr. de cette couleur sont mélanges à
100 gr. sol. de diazo de la paranitroorthoanisidine.

Solution du diazo de la paranitroorthoanisidine :

84 gr. 5 paranitroorthoanisidine
150 gr. eau chaude
187 gr. 5 acide chlorhydrique 19° B.
250 gr. glace
36 gr. nitrite de soude
100 gr. eau

L'acide tartrique s'y trouve sous forme de bitartrate d'ammonium par l'addition de l'acétate d'ammonium. Le sel diazonium se combine normalement au β-naphtol. Si l'on augmente, par contre, l'acétate d'ammoniaque, il y a formation de « diazoamido » et la copulation au naphtol n'a plus lieu.

Par un vaporisage de quelques minutes sous pression (1 kgr.), l'enlevage se fait convenablement, mais il ne peut se faire dans ces conditions par un vaporisage au Mather-Platt (100 à 101°).

Le colorant de la paranitroorthoanisidine a le même inconvénient que celui de la paranitraniline, il souffre sous l'action du chlorate prussiate, surtout quand il se trouve mélangé à cet oxydant à l'état naissant.

La grande vivacité du rouge de paranitroorthoanisidine rend l'article intéressant et je vous propose, en conséquence, la publication du pli 1781, suivi du présent rapport.

VAPORISAGE, fixage et lois de Dalton (*Bull. Soc. Mulhouse*, 1908, p. 277).

I. Lettre de M. Ernest Schlumberger à M. Albert Scheurer.

Mon cher Monsieur Scheurer,

En mai 1895, à la suite d'une conversation dans laquelle nous avions parlé du vaporisage, je vous ai remis, à titre privé, une petite note sur le sujet dont nous nous étions entretenus. Sur le point de publier vos propres observations, lesquelles confirment en partie les idées que je vous avais exposées, vous me demandez maintenant, par un scrupule de délicatesse dont je vous remercie, de mettre aussi la matière de ma note sous une forme propre à la publication. C'est ce que je vais essayer de faire dans ce qui suit.

J'avais appelé votre attention sur ce fait que, dans

(1) Les échantillons remis par M. Battegay ont été déposés aux archives.

une cuve à vaporiser ordinaire, une cuve de Mather-Platt par exemple, cette cuve étant en marche normale, l'on ne peut atteindre la température de 100° si de l'air s'introduit dans la cuve; et j'ajoutais que, même en dehors de toute vérification expérimentale, cette impossibilité se laisse déduire des lois de Dalton sur les mélanges de gaz et de vapeurs.

Je rappelle d'abord l'énoncé des deux lois de Dalton :

1° La tension et, par suite, la quantité de vapeur qui sature un espace donné sont les mêmes, à température égale, quand cet espace contient un gaz, que lorsqu'il est vide.

2° La force élastique du mélange égale la somme des forces élastiques du gaz et de la vapeur mélangés, le gaz étant rapporté à son volume primitif.

Cherchons d'abord à préciser par un exemple la signification de ces énoncés. Prenons un litre de vapeur saturée à 100° et à la pression de 760 millimètres et un litre d'air, également à 100° et à la pression de 760 millimètres, mélangeons-les, nous aurons évidemment deux litres de mélange à 100° et à la pression de 760 millimètres. Augmentons maintenant la pression, de manière à ramener le volume du mélange à un litre, et laissons retomber la température à 100°. Nous aurons un litre de mélange à 100° et à la pression de deux atmosphères. Il résulte de la première loi que, dans ce mélange, la vapeur est saturée. Il résulte de la seconde, que la pression de deux atmosphères du mélange est la somme des pressions initiales de l'air et de la vapeur, ramenés tous deux à leurs volumes primitifs. Telle est, je pense, la signification des deux lois de Dalton, appliquées à l'exemple choisi.

Prenons maintenant le cas d'une cuve de vaporisage Matter-Platt et conservons notre exemple du mélange d'un litre de vapeur saturée à 100° avec un litre d'air chauffé à 100°. Comme, dans le cas que nous envisageons, la pression est constante et ne peut dépasser 760 millimètres, le mélange forme un volume de deux litres, à la température de 100° et à la pression de 760 millimètres. Si l'on veut bien maintenant se reporter à ce qui précède et à l'énoncé des lois de Dalton, on voit que cette tension de 760 millimètres est la somme de la tension de l'air et de la tension de la vapeur; chacune de ces deux tensions est donc égale à 380 millimètres. Ce que nous avons dans notre mélange, c'est donc de la vapeur à 100° et à la pression de 380 millimètres. Or, qu'est-ce que c'est que de la vapeur à 100° et à la pression de 380 millimètres ? C'est de la vapeur non saturée, de la vapeur surchauffée. Mais, dans notre cuve de vaporisage, il ne peut pas exister de vapeur surchauffée, puisque nous nous trouvons toujours en présence d'eau : je veux dire l'eau qui, dans une cuve de vaporisage en marche normale, ruisselle continuellement sur la face interne des parois exposées au refroidissement. Par suite de la présence de cette eau, la vapeur surchauffée sera donc instantanément ramenée à l'état de vapeur saturée à la température correspondante à sa tension. Or, si nous cherchons dans les tables, nous trouvons qu'à une tension de 380 millimètres, qui est celle de notre vapeur, correspond, pour de la vapeur saturée, une température d'environ 82°, et c'est donc cette température que prendra notre mélange dans la cuve.

Les considérations qui précèdent me semblent donc démontrer la proposition formulée plus haut, à savoir, que, dans les conditions qui sont celles d'une cuve de vaporisage ordinaire, c'est-à-dire à la pression de 760 millimètres, et en présence d'eau, l'on ne peut obtenir dans la cuve la température de 100° qu'avec de la vapeur pure sans aucun mélange d'air. Dès qu'il y a mélange d'air, la température tombe au-dessous de 100°, et cela proportionnellement à la quantité d'air introduite.

On peut encore énoncer ces faits en disant qu'en introduisant de l'air dans une cuve de vaporisage, on produit le même résultat que celui que l'on obtiendrait en y faisant un vide partiel ; la température de la vapeur saturée s'abaisse jusqu'au point correspondant à cette diminution de pression. Tout cela est implicitement contenu dans les lois de Dalton.

Ces raisonnements n'ont, du reste, pas été faits à priori. A la Manufacture Emile Zundel, à Moscou, nous avons été, je crois, parmi les tout premiers, à monter des vaporisages continus de Mather-Platt. Comme il fallait s'y attendre et comme il ne pouvait guère en être autrement, ces appareils étaient loin de présenter, au début, le degré de perfection relative qu'ils ont atteint par la suite; il y avait là toute une série de questions à résoudre, pour lesquelles la compétence du constructeur était nécessairement insuffisante et qui ne pouvaient être mises au point que par les praticiens. Ainsi, pour obvier dans une certaine mesure aux condensations qui se produisaient aux orifices d'entrée et de sortie de la pièce, ces messieurs avaient imaginé de munir la cuve, sur toute la longueur, d'une série de cheminées d'appel, qui évacuaient la vapeur à l'extérieur; le but que l'on s'était proposé par l'établissement de ces cheminées était plus ou moins atteint, car, du fait de cet appel, l'air extérieur s'engouffrait dans la cuve par les orifices d'entrée et de sortie de la pièce et amenait un certain asséchement de ces régions ; mais, malgré une dépense énorme de vapeur, il est impossible d'atteindre la température de 100°. Ce résultat ne put être obtenu qu'après que l'on eut supprimé les cheminées d'appel, obviant par d'autres moyens aux conversions qui tendaient à se produire aux orifices de la cuve. Ce n'est qu'après que l'on eut constaté cette relation de cause à effet, que l'on chercha à se rendre compte du fait par le raisonnement ; et c'est ainsi que l'on fut amené aux considérations que je vous ai résumées plus haut.

On voit donc qu'en mélangeant à de la vapeur saturée, en présence d'eau, une quantité de plus en plus grande d'air chaud, on peut abaisser, autant qu'on le désire, la température du milieu, tout en conservant à la vapeur l'état de saturation ou un état voisin de la saturation. Et l'on arrive ainsi aux conditions des opérations que, dans les fabriques d'indiennes, nous appelons « fixage ». En nous basant sur ce principe, nous avions autrefois, à la Manufacture Emile Zundel, transformé nos plus anciennes cuves à vaporiser Mather-Platt en cuves de fixage : dans une grande chaudière cylindrique placée verticalement et au fond de laquelle on maintenait toujours une certaine quantité d'eau, l'on faisait arriver de la vapeur et de l'air préalablement échauffé, qui était lancé par un ventilateur, et c'est ce mélange d'air et de vapeur saturée qui était lancé dans la cuve; il suffisait de régler convenablement les arrivées d'air et de vapeur, pour maintenir au mélange une température constante. J'ignore si actuellement, où les opérations de « fixage » jouent dans nos fabrications un rôle beaucoup moins important qu'autrefois, cet appareil est encore employé.

Paris, septembre 1908.

ERNEST SCHLUMBERGER.

II. Observations sur la lettre de M. Ernest Schlumberger
par M. ALBERT SCHEURER.

En 1895, à la suite d'une discussion sur ce qui passe

dans une cuve de vaporisage quand la vapeur se trouve mélangée d'air, M. Ernest Schlumberger m'adressait une lettre dans laquelle les phénomènes observés étaient expliqués par une interprétation judicieuse des lois de Dalton.

Ce document avait, à l'époque où il a été écrit, le caractère d'une nouveauté très importante.

Jugeant qu'il pouvait rendre à d'autres les services dont j'avais été à peu près le seul à profiter, j'ai demandé à M. Ernest Schlumberger d'en autoriser la communication au comité de chimie après l'avoir adapté à la publication. Telle est l'origine de la lettre qui précède.

J'ai été à même de vérifier deux conclusions de l'auteur:

1° La chute de température que produit l'introduction d'air, même chaud, dans un appareil de vaporisage.

2° L'état complet de saturation d'une atmosphère d'air confiné dans une cuve de métal et dans laquelle on établit une température fixe de 91° par une injection de vapeur bien réglée.

Ces deux expériences sont relatées dans les deux notes suivantes, elles ont pour titre :

1° Fixage à haute température pratiqué avec injection d'air chaud et de vapeur dans une cuve de vaporisage continu (petit Mather-Platt).

2° Fixage à haute température (91°) dans le petit appareil continu Mather-Platt.

Détermination de l'état de saturation de cette atmosphère au moyen de l'aéromètre.

Fixage à haute température (94°) pratiqué avec injection d'air chaud et de vapeur dans le petit appareil continu Mather-Platt.

Par M. Albert Scheurer.

L'air est chauffé au moyen d'une chaufferie à gaz.

On l'injecte dans l'appareil par les évents que la cuve porte à l'arrière et qui sont destinés à permettre la pénétration de l'air du dehors dans la cuve.

Première expérience : On établit dans la cuve, par un réglage approprié du robinet de vapeur, une température constante de 94°. Ce régime est maintenu invariablement pendant toute la durée de l'expérience en ne changeant pas l'ouverture du robinet.

Puis on fait pénétrer dans l'appareil un courant d'air chauffé à 100°.

Résultats : Abaissement immédiat de la température, qui s'est trouvée ramenée au point fixe de 86°.

Perte : 8° de température.

Deuxième expérience : Même expérience que la précédente, mais avec admission d'une plus forte quantité d'air chaud.

Température de la cuve avant l'injection : 94°.

Température observée, une fois le régime du mélange établi : 70°/75°.

Perte : de 19° à 24°.

La lettre de M. Ernest Schlumberger explique cette chute de température.

Vérification de l'état de saturation d'une atmosphère d'air et de vapeur réalisée dans le petit appareil de Mather-Platt.

On a appliqué à cette expérience, que j'ai faite avec l'aide de M. Alfred Vernet, l'aéromètre spécialement construit pour la mesure de l'état de saturation dans les fixages à haute température et que j'ai décrit dans le *Bulletin* de janvier 1900, p. 35.

Expérience : On établit, par un bon réglage du robinet de vapeur, une température de 90° dans la cuve et on fait l'analyse de l'atmosphère conformément aux instructions.

Durée de l'expérience : 32 minutes.

Température : Dans les cinq premières minutes elle est descendue à 90° et demi, et pendant les vingt-sept dernières, elle s'est maintenue exactement à 91°.

On a recueilli 10 litres d'air, corrections faites.

Eau recueillie : 20 cmc. 2.

Eau d'après la table de saturation : 20 cmc. 3.

Conclusion : L'atmosphère de la cuve était saturée conformément aux prévisions.

Bien qu'on ne puisse conclure avec certitude d'une seule expérience à la généralité, on peut ajouter foi à la possibilité de réaliser toute la série des atmosphères saturées au-dessous de 100°, par la simple manœuvre du robinet de vapeur, dans une cuve qui ne reçoit aucune chaleur d'une source extérieure.

MATIÈRES COLORANTES

MATIÈRES COLORANTES (Classification des solutions de), par MM. **H. FREUNDLICH** et **W. NEUMANN**. (*Z. Chem. Ind. Kolloide*, 1908, p. 80.)

Les solutions des matières colorantes peuvent être divisées en trois classes principales : les vraies solutions, les solutions semi-colloïdales et les solutions colloïdales proprement dites. Un caractère distinctif des solutions réellement colloïdales est de ne pas diffuser à travers le papier parchemin. L'apparence sous l'ultramicroscope est aussi caractéristique, et les solutions qui se résolvent par ce moyen peuvent être considérées avec certitude comme colloïdales. La classification ci-dessous est basée sur ces caractères principalement.

Les colorants qui donnent de vraies solutions dans l'eau sont : chrysoïdine, brun Bismarck, rouge d'alizarine, auramine, pyronine, éosine, thionine, bleu méthylène, safranine, rouge de Magdala, acide picrique et rhodamine.

Les colorants qui donnent avec l'eau des solutions semi-colloïdales, c'est-à-dire montrant des anomalies marquées sont : violet méthyle, violet cristal, fuchsine, fuchsine nouvelle, fuchsine diamant, bleu Capri, bleu de Nil et rouge neutre.

Les colorants qui donnent avec l'eau de vraies solutions colloïdales sont : rouge Congo, bleu Congo solide, benzopurpurine, azobleu, benzoazurine, bleu diamine pur, bleu d'aniline, bleu alcalin, induline et bleu de nuit. Les solutions colloïdales vraies peuvent être de plus divisées en deux sous-groupes. Celles du premier groupe, dont le type est la solution colloïdale de sulfure d'arsenic, ont relativement peu d'action sur les propriétés physiques du dissolvant, le point de congélation et la tension superficielle restant fixes. Ces solutions présentent de plus la particularité d'être précipitées par l'addition de sels de faible concentration, qui sont influencés fortement par les considérations de valence. Ces solutions colloïdales sont connues sous le nom de *colloïdes par suspension* ou de *suspensoïdes* : on peut aussi les appeler *colloïdes lyophobiques*. Le second sous-groupe renferme les *colloïdes par émulsion* ou *colloïdes lyophiliques*, pour lesquels les propriétés du dissolvant sont considérablement modifiées. Le frottement interne, la tension superficielle et autres propriétés du liquide montrent de grandes différences, surtout s'il n'y a qu'une faible quantité de matière en solution colloïdale. Les colloïdes de cette classe ne sont précipités que par de grandes quantités de sels. Les

solutions de gélatine et d'albumine sont des solutions types de ce groupe. En se servant de l'observation que les colloïdes par suspension ont la même tension superficielle en solution que le solvant pur, tandis que les solutions des colloïdes par émulsion ont souvent une tension superficielle plus faible, les auteurs ont déterminé le sous-groupe auquel appartiennent les solutions aqueuses de nombre de colorants, au moyen des mesures comparatives de la tension superficielle avec l'élévation du liquide dans des tubes capillaires en verre. Ils sont arrivés à cette conclusion, que les solutions aqueuses du bleu de nuit renferment ce corps à l'état de colloïde par émulsion, la tension superficielle étant fortement diminuée, tandis que le rouge Congo se comporte avec l'eau comme un colloïde par suspension et ne change que peu la tension superficielle, quand il est en solution. Les solutions alcooliques de divers colorants ont été examinées de la même manière, sans qu'on ait trouvé de diminution de la tension superficielle.

R.

SELS COLORÉS (Théorie des), par M. **H. FECHT** (*Berl. Ber.*, 1908, p. 2983).

D'après l'auteur, le changement considérable de couleur, que présentent beaucoup de composés aromatiques, considéré comme une conséquence de l'addition d'acides inorganiques ou de chlorures d'acides, ne s'explique pas d'une manière satisfaisante par l'hypothèse d'un changement de constitution ou de l'action auxochromique du résidu acide. Pour lui, l'intensité de la coloration dépend souvent de la différence qui existe dans les propriétés électriques des deux composants. C'est ainsi que le corps produit par la quinone et le phénol est rouge, tandis que ceux que donne la quinone avec la *p*-phénylène diamine ou la benzidine sont bleus, et celui qui provient du chloranile et de la benzidine est peut-être vert.

Willstaeter a montré que le composé du diiminodiphényle et de la benzidine donne des solutions jaunes, qui deviennent bleues quand les composés quinonoïdes sont rendus plus négatifs par la formation d'un sel, mais que cette coloration disparaît si la formation du sel se produit dans la partie positive. Réciproquement, le composé de la quinone et du phénol devient bleu quand ce dernier est rendu plus positif, c'est-à-dire à l'état de sel de sodium. La différence de coloration des bases des colorants du triphénylméthane et de leurs sels avec les acides montre bien que des composés doubles ne sont souvent colorés que si un des composants est rendu plus négatif ou plus positif, et que cette propriété disparaît quand la différence entre les propriétés électriques est amoindrie. Si un atome de chlore est introduit dans le noyau benzénique sans azote du vert malachite, la couleur tourne au bleu, mais si le chlore est lié à l'azote basique, elle vire au jaune. Si divers groupes azotés basiques sont liés à des composants négatifs, l'intensité de la couleur augmente par suite de la formation d'un sel (safranines). C'est ainsi que les halogènes, hydroxyle, groupes amino peuvent augmenter ou diminuer la couleur, d'après la différence suivant laquelle les rapports positif et négatif des deux composants varient.

R.

TRIPHÉNYLMÉTHANE (Colorants du), par MM. **J. BIELECKI** et **A. KOLENIEFF**. (*Z. angew. Chem.*, 1908, p. 876.)

Les auteurs ont préparé divers colorants de la série du triphénylméthane en condensant le tétraméthyle diaminodiphényle carbinol avec l'o-toluidine, les dérivés diméthylés des *o*-, *m*- et *p*-toluidines, les (1, 3, 4), (1, 4, 5) et (1, 2, 4) diméthylexylidines, soit en présence d'acide chlorhydrique étendu, soit en présence d'acide sulfurique concentré, et en oxydant les leucodérivés ainsi obtenus. Les amines méthylées étaient préparées par l'action du diméthyle sulfate sur les composés aminés.

Les auteurs ont trouvé que le groupe méthyle se comporte comme un substituant négatif, qu'il influe sur la nuance du colorant quand il est en position ortho ou para, mais non s'il est dans la position méta par rapport à l'atome de carbone du méthane. Un groupe méthyle en position ortho augmente la solidité du colorant aux alcalis, les substituants SO^3H, Cl, Br, NO^2, OH, OH, CO^2H ayant, à ce point de vue, une action analogue.

R.

COULEURS (Sur les) des artistes peintres, par M. **H. WATSON**. (*Phil. Mag.*, 1908, p. 725.)

L'auteur a étudié les couleurs dont se servent les artistes peintres, au point de vue : 1° de la solidité, 2° de la transparence, 3° du spectre d'absorption.

Solidité des couleurs. — On a essayé l'action de l'eau oxygénée, qui se produit par l'action de l'oxygène de l'air sur l'eau, en présence des matières organiques ou sous l'influence de la lumière. Quelques gouttes de la couleur finement pulvérisée, en suspension dans l'eau, étaient introduites dans deux tubes à essais. Dans le premier on versait 1 centimètre cube d'eau oxygénée pure à 10 volumes, et dans le second 1 centimètre cube d'eau. Les extrémités des tubes étaient étirées finement pour éviter les pertes par évaporation, et les tubes étaient maintenus une quinzaine de jours au froid, puis à 40° pendant une année. Les changements de couleur furent comparés à ceux de couleurs à l'eau exposées à la lumière pendant 30 années et de couleurs conservées dans l'obscurité. Un travail de sir W. Abney sur l'action de l'ozone sur les couleurs à l'eau permit un autre terme de comparaison.

Le tableau suivant donne quelques-uns des résultats obtenus :

Couleur	Lumière solaire	Eau oxygénée	Ozone
Jaune de Naples	sans changement	plus foncé après 1 jour	45 minutes
Jaune de chrome	légèrement vert	un peu plus pâle	sans changement
Vermillon	brun foncé	solide	sans changement
Vert émeraude	plus foncé	immédiatement brun	45 minutes
Carmin	blanc	incolore après 1 jour	10 minutes
Laque cramoisie	blanc	incolore en 2 semaines	30 minutes

Pour l'ozone, les chiffres indiquent le temps que l'air humide ozonisé a mis à blanchir la couleur.

Les couleurs suivantes sont solides à l'eau oxygénée et à la lumière :

Orange de chrome, minium, rouge brillant, sienne brûlée, rouge garance, ombre brûlée, vert cobalt, oxyde de chrome transparent, smalt, céruléum.

Les couleurs suivantes résistent en plus à l'ozone.

Sienne naturelle, jaune d'ocre, rouge de Venise, terre verte, oxyde de chrome, bleu de cobalt, bleu de Prusse, bleu d'Anvers.

D'une manière générale, l'action de l'eau oxygénée est identique à celle de l'ozone. Dans la majorité des cas, la décoloration est due à l'oxydation. Les couleurs à l'eau sont connues pour être moins solides que les couleurs à l'huile, et en trouvant un agent tout à fait imperméable à l'air et à l'humidité, on pourrait arriver à prolonger presque indéfiniment l'existence même d'une couleur fugace.

Transparence. — La transparence, ou son inverse, le pouvoir couvrant, a été étudié par l'auteur. Les essais consistaient à recouvrir des plaques de métal pesées d'une couche de couleur, juste suffisante, pour masquer une série de lignes noires tracées sur le métal, et à évaluer le gain en poids dû à l'application de la couche de couleur. Les résultats sont exprimés en milligrammes de couleur nécessaires pour couvrir un centimètre carré de surface. Soixante couleurs ont été examinées, et voici quelques-uns des résultats obtenus : Blanc de zinc, 5,52; jaune de Naples, 7,25 : carmin, 1,57 ; ocre jaune, 3,62 ; orange garance, nombre très élevé ; vert émeraude, 4,17 ; bleu de Prusse, 0,68 ; brun van Dyck, 1,86.

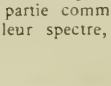
Absorption du spectre. — L'absorption du spectre d'environ 50 des plus importantes couleurs a été déterminée au spectrophotomètre. Les couleurs étaient appliquées en bandes sur du papier blanc, non brillant, 3 bandes par 2 pouces, couvrant la moitié du papier blanc : le tout était éclairé avec un brûleur Auer. La lumière réfléchie par le papier blanc forme le spectre type. Le mémoire donne les diagrammes qui montrent la nature de l'absorption, et la fraction de la lumière totale réfléchie par chaque couleur est ramenée en longueur d'onde. On a ainsi la véritable nature de la lumière réfléchie et aussi la quantité de lumière blanche qui est donnée par l'ordonnée du point le plus bas de la courbe. Il faut noter que la couleur apparente d'un pigment donné n'est jamais, même approximativement, monochromatique, bien qu'elle semble l'être pour la vue.

L'action du mélange d'une ou plusieurs couleurs peut être tirée de l'observation des courbes, mais d'une manière approximative. Dans le cas du mélange à parties égales de deux couleurs, la courbe d'absorption de la couleur résultante s'obtient en multipliant l'une par l'autre les ordonnées des deux courbes pour chaque longueur d'onde et en joignant ensemble les points ainsi obtenus. Un exemple est donné pour un mélange de vert émeraude et d'orange de garance, dont le résultat est un jaune brunâtre terne. Pour obtenir une couleur brillante avec un mélange de couleurs, il faut que celles-ci aient une partie commune dans la plage la plus brillante de leur spectre, et un haut degré d'intensité.

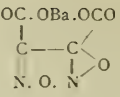
R.

INDIGO (Nouvelle synthèse dans le groupe de I), par MM. **H. WIELAND** et **E. GMELIN** (*Berl. Ber.*, 1908, p. 3512).

On saponifie par la baryte hydratée l'éther de Proepper :



et on obtient le sel de baryte de l'acide furoxandicarboxylique.



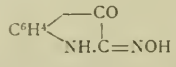
Par condensation avec une amine aromatique, un groupe carboxyle est enlevé à l'état de CO^2, le groupe furoxane disparaît et la base entre en combinaison. Avec l'aniline, il se forme le corps suivant :

$$HOOC.C = NOH.C = NOH.NH.C^6H^5$$

Sous l'action de l'anhydride acétique, le second groupe carboxyle disparaît. Le groupe aldoxime formé perd de l'eau et donne un nitrile, en même temps qu'un résidu acétyle se combine avec un azote secondaire, pour donner la cyano-N-acétyle formanilidoxime.

$$NC.C = NOH.N(CO.CH^3)C^6H^5$$

Si l'on chauffe ce corps avec du sulfhydrate d'ammoniaque, le groupe acétyle s'en va et la thioamide formée, traitée par l'acide sulfurique concentré, se transforme en 2-isatoxime



identique avec le corps préparé en 1882 par Baeyer, par l'action de l'acide nitrique sur l'acide éthylindoxylique. Chauffé avec de l'acide sulfurique, il donne de l'indigo : par réduction au moyen du zinc et de l'acide acétique étendu, puis oxydé, il donne de l'isatine.

R.

VERT MALACHITE (Transformation du) en carbthiol sous l'action de l'albumine d'œufs, par M. **D. PATERSON** (*J. Soc. Dyers and Colour.*, 1908, p. 244).

Les colorants comme le vert malachite, le violet cristal, etc., qui renferment des groupes carbinol, se transforment en composés incolores, quand on les réduit par l'hydrogène sulfuré. Ces composés diffèrent complètement des leucobases ordinaires. Le groupe SH remplace le groupe OH dans le carbinol, d'où le nom de *carbthiol*.

Un cas intéressant de formation de ce carbthiol a été observé, quand on met en présence de l'albumine d'œufs et une solution neutre de ces colorants.

Si l'on ajoute, à une solution étendue de vert malachite, un peu d'albumine d'œufs, soit à l'état liquide, soit coagulée par la chaleur, et si l'on chauffe doucement, la coloration vert bleu disparaît peu à peu, et le blanc d'œufs reste incolore. La réaction est produite par le soufre de l'albumine.

La couleur verte reparaît en acidifiant légèrement avec l'acide acétique ou sulfurique, le carbthiol repassant à l'état de carbinol coloré, et le blanc d'œuf se colorant aussi. L'albumine absorbe le carbthiol incolore, car si on la sort de la liqueur incolore, la lave à l'eau, puis la plonge dans un bain acide, on la voit se colorer en vert, d'une manière permanente.

L'auteur a préparé un olive avec du *vert de Chine* et un peu d'*orange G*. Dans ce bain neutre, il introduit de petits morceaux d'albumine coagulée par la chaleur, et chauffe doucement. Le colorant vert disparaît peu à peu et seul l'orange persiste ; le blanc d'œufs est teint en orange. On le retire du bain, le met dans un bain acide : immédiatement il repasse à l'olive. Le carbthiol incolore s'est recoloré et la couleur verte a redonné l'olive avec l'orange. Si l'on ajoute de l'acide

au commencement de l'essai, l'albumine est teinté immédiatement en olive, et le carbthiol incolore ne se forme pas. Une réaction chimique semblable se produit, mais à un moindre degré, quand on vaporise des pièces imprimées.

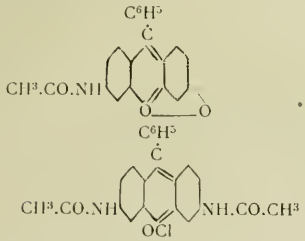
Pendant le vaporisage des tissus de laine, il se dégage un peu d'hydrogène sulfuré, qui provient de la fibre, et qu'on met en évidence en imprimant, sur la laine, une couleur à l'acétate de plomb : celle-ci se colore en gris brunâtre, par suite de la formation de sulfure de plomb. La production de H^2S est due à un commencement de décomposition de la laine et augmente avec la pression de la vapeur. Si l'on imprime une couleur d'intensité double, additionnée d'un peu d'acide, on obtient une nuance nourrie, plus intense qu'en l'absence d'acide. Le vert malachite est un colorant basique et ceux-ci sur laine donnent une nuance nourrie, sans addition d'acide. La présence d'acide avec les colorants basiques, au lieu d'augmenter l'affinité de ces colorants pour la fibre de la laine, tend généralement à la diminuer. L'auteur attribue le résultat observé avec une couleur sans acide à la formation de carbthiol incolore, qui se combine à la fibre : cette formation est due au dégagement d'acide sulfydrique provenant de la laine au vaporisage.

La décomposition ne se fait pas seulement à la surface de la fibre, car la coloration gris brunâtre obtenue avec l'acétate de plomb résiste au savon et à l'eau chaude. Pour vérifier si dans le premier essai une partie du colorant n'est pas à l'état de carbthiol, l'auteur a passé le tissu en acide faible : immédiatement la nuance est plus foncée et, après lavage et séchage, elle est égale à celle du second essai, où de l'acide avait été ajouté à la couleur d'impression.

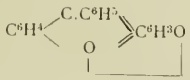
R.

ROSAMINE (La) la plus simple, par MM. **F. KEHRMANN** et **O. DENGLER**. (*Berl. Ber.*, 1908, p. 3440.)

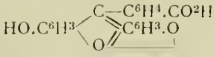
En faisant réagir le phénylchloroforme sur l'acétyle — *m* — aminophénol, on obtient deux composés ayant les constitutions suivantes :



En enlevant au premier d'abord le groupe acétyle, puis le groupe amino, on obtient le corps



qui est considéré comme le chromogène de la fluorescéine et autres phtaléines cycliques. Ce corps, la *phénylfluorone*, donne avec les solvants organiques des solutions jaunes d'or, à faible fluorescence verte : il est insoluble dans les alcalis. L'aminophénylfluorone, obtenue en enlevant seulement le groupe acétyle, est fortement fluorescente. C'est un corps rouge foncé, formant des sels rouges orangés et teignant le tannin mordancé au tannin, comme la phosphine. En le diazotant et en le faisant bouillir avec l'eau, on obtient l'hydroxyphénylfluorone, qui est identique à la résorcine-benzéine de Doebner, et teint la soie en rose jaunâtre avec fluorescence, les auteurs considèrent celle-ci comme ayant la constitution



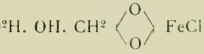
Le second corps obtenu par l'action du phénylchloroforme sur l'acétyle — *m* — aminophénol est le chlorure de la plus simple des rosamines acétylées. Il se dissout dans l'eau chaude en jaune, que les alcalis font virer au rouge fuchsine. Il se produit une base instable, qui spontanément se décolore, en passant à la forme stable. Avec les acides, celle-ci régénère le sel jaune. En enlevant les groupes acétyle, on obtient la rosamine la plus simple. C'est un colorant rouge jaunâtre, fortement fluorescent, qui donne sur coton mordancé au tannin des nuances rouge orange.

R.

COULEURS

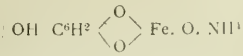
ENCRES aux sels de fer et à l'acide gallique, par MM. **T. SILBERMANN** et **H. OZOROVITZ** (*Chem. Zeit.*, 1908, p. 1024.)

En solution aqueuse, l'acide gallique et le chlorure ferrique donnent un précipité bleu, probablement l'acide *chloroferrigallique*,

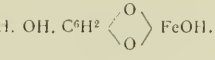


légèrement soluble dans l'eau, mais moins dans l'alcool.

Par l'addition d'un acide, par une élévation de température, ou même avec le temps, ce corps se dissocie, en donnant de l'acide gallique et du chlorure ferrique. Par l'addition d'ammoniaque ou d'un alcali à la liqueur renfermant l'acide gallique et le chlorure ferrique, il se forme d'abord un précipité, qui n'est pas de l'oxyde ferrique, mais quand la liqueur devient alcaline, le précipité se redissout en donnant une solution de coloration intense, variant du rouge sang au jaune brun. Le composé soluble formé par le traitement à l'ammoniaque a pour composition :



et peut être isolé par précipitation au moyen de l'alcool. Il forme une masse noire, brillante, cassante, qui renferme 4 molécules d'eau et est soluble dans l'eau froide, en violet bleu foncé. L'addition d'ammoniaque à la solution la rend violet rouge. Avec les alcalis, elle devient rouge brun et avec l'acide acétique glacial bleu pur foncé. Les acides minéraux décolorent la solution, en dissociant le composé coloré. En ajoutant de l'alcool à la solution jaune ou brun jaune dissociée d'acide chloroferrigallique, on obtient des flocons d'acide *hydroxyferrigallique :*



Ce corps est insoluble dans l'eau, mais facilement so-

luble dans l'ammoniaque en violet bleu. On peut aussi l'obtenir en agitant l'oxyde ferrique fraîchement précipité avec une solution d'acide gallique. La solution bleue obtenue en ajoutant de l'acide acétique glacial à la solution de l'ammonium oxyferrigallate d'ammonium renferme de l'acide *acétyleferrigallique :*

$$CO^2H.\ OH.\ C^6H^2 \left\langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\rangle Fe.\ C^2H^3O^2.$$

Si on chauffe, il se précipite de l'acide hydroxyferrigallique, qu'on peut redissoudre en ajoutant avec précaution de l'acide chlorhydrique ou acétique : il se convertit en acide chloro ou acétyleferrigallique soluble.

En agitant une solution neutre de gallate d'ammoniaque avec de l'oxyde ferrique, il se produit l'hydroxyferrigallate d'ammonium, rouge foncé, légèrement soluble. L'addition d'acide chlorhydrique le convertit en acide hydroxyferrigallique, que l'ammoniaque transforme en ammonium oxyferrigallate d'ammonium aisément soluble. Ce dernier peut se préparer en agitant du gallate d'ammoniaque avec de l'oxyde de fer en présence d'ammoniaque. Il perd 4 molécules d'eau à 105°, devient insoluble dans l'eau froide, mais redevient soluble si on le chauffe avec de l'eau ou le traite par la vapeur. Les composés qui renferment au moins deux OH, ou un OH et un CO^2H en ortho, donnent comme l'acide gallique des sels complexes. Les sels de fer et d'ammonium sont plus ou moins solubles dans l'eau en rouge bleuâtre et sont précipités par l'alcool. Le sel dérivé du tannin est légèrement soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'eau qui contient 10 à 15 p. 100 d'alcool. L'ammoniaque ou les alcalis peuvent être remplacés pour préparer ces sels complexes par les carbonates ou autres sels alcalins, les oxydes alcalino-terreux, les bases organiques.

L'ammonium ferrigallate d'ammoniaque peut être employée pour préparer les encres.

Une solution à 7-8 p. 100 donne une encre noir violet, qui devient noir gris, puis, au bout de quelques heures, noire. L'encre écrite sur papier devient insoluble dans l'eau au bout d'une demi-heure environ, par suite de l'oxydation, mais celle-ci ne se produit qu'en l'absence d'eau.

R.

FIBRES TEXTILES

COTON MORT, par M. **R. HALLER** (*Chem. Zeit.*, 1908, p. 838).

Les fibres de coton qui ne se colorent pas dans la teinture en indigo, et qui sont connues sous le nom de *coton mort*, sont, en réalité, des fibres de coton non mûr. Ces fibres ont les propriétés suivantes. Sous le microscope, la cavité centrale paraît contenir une quantité considérable de matière, et les fibres ne semblent pas aussi tordues que les fibres mûres. Traitées par une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre, elles gonflent, mais n'entrent pas en dissolution. Un mélange de fibres mûres et non mûres traitées par une solution d'iode dans le chlorure de zinc, montre que les secondes se colorent vite en bleu, tandis que le phénomène ne se produit que beaucoup plus lentement avec les fibres mûres.

Une solution d'iode dans l'iodure de potassium colore les fibres mûres en brun jaunâtre foncé, tandis que les fibres non mûres prennent seulement une coloration jaune clair. Les fibres non mûres, traitées par une solution de soude à 18 p. 100 restent tordues et deviennent seulement plus claires et plus transparentes.

Les deux sortes de fibres se comportent aussi différemment vis-à vis de la lumière polarisée. Un mélange des deux espèces de fibres fut traité par une lessive de soude à 2° B., acidé, lavé et teint en indigo. Les fibres mûres se teignent rapidement, tandis que les fibres non mûres ne se teignent pas ou très peu. Le phénomène inverse se produit dans la teinture avec les colorants directs, les fibres non mûres devenant plus foncées que les autres. Si on mordance les deux sortes de fibres en tannin et émétique et si on les teint en colorants basiques, elles se teignent, mais tandis que les fibres mûres sont teintes d'une manière homogène, les fibres non mûres ne sont teintes qu'à l'intérieur.

R.

SOIES GRÈGES (Charge des), par M. **H. WALDER** (*Chem. Zeit.*, 1908, p. 331).

Les soies grèges sont souvent l'objet d'une falsification qui consiste à les charger avec de la graisse ou corps analogues, cire, etc. Les soies ainsi chargées sont difficiles à décreuser complètement, ou risquent d'être affaiblies, si l'on doit employer un décreusage énergique.

Quand les soies grèges sont chargées à la cire ou à la paraffine, on peut enlever ces corps avec la benzine ou l'éther chauds, mais ce traitement demande l'emploi d'appareils spéciaux. L'auteur a eu l'occasion d'examiner une soie chargée par un procédé qui doit être employé en Italie. La charge se compose de sel marin, de graisse saponifiée ou non, d'huile de paraffine et de colle. La soie gagne par ce traitement en volume, en apparence et en brillant, mais elle est fort difficile à décreuser, sans altérer sa solidité. De plus, ces soies chargées de matière organique sont difficiles à analyser, car l'emploi de matières azotées pour la charge donne un chiffre trop élevé pour l'azote relatif à la soie. L'auteur cite un cas de soie non chargée, teinte en colorants acides, qui s'est altérée au bout de plusieurs années. L'analyse montra qu'elle renfermait de l'étain, probablement par suite d'un traitement au chlorure stannique, non suivi de lavage ou d'un passage alcalin.

R.

CELLULOSE (Action de la soude caustique sur la), par M. **Wieweg** (*Berl. Ber.*, 1908, p. 3269).

D'après M. O. Miller, les carbonates et les chlorures alcalins n'influent pas sur l'absorption de la soude par la cellulose. En ce qui concerne l'action du chlorure de sodium, les résultats obtenus par l'auteur sont en contradiction complète avec cette assertion : avec la soude caustique saturée de sel, l'absorption de NaOH est beaucoup plus grande qu'avec la soude exempte de sel. Le tableau suivant donne les quantités de NaOH absorbées par le coton à la température de 20°.

Concentration de la lessive	NaOH absorbée avec la lessive sans sel	NaOH absorbée avec la lessive saturée de sel
2 p. 100	0,9	»
4 —	2,7	3,8
8 —	4,4	6,4
12 —	8,4	14,5
16 —	11,3	17,1
20 —	13,2	17,4
24 —	12,8	18,3

Pour préparer les solutions saturées de sel dans la soude caustique, la lessive concentrée était étendue avec une solution saturée de sel. Une grande partie du sel est précipitée sous forme colloïdale, et comme il est difficile d'enlever ce précipité volumineux par filtration, les solutions furent décantées.

Les liqueurs saturées de sel contiennent dans 100 centimètres cubes :

NaOH	NaCl
4 grammes	25 grammes
8 —	22 —
12 —	19 —
16 —	16 —
20 —	13 —

La cellulose régénérée du réactif de Schweitzer réagit plus rapidement que le coton, avec la soude caustique : elle prend autant de NaOH dans une solution à 8 p. 100, que le coton dans une solution à 24 p. 100.

L'alcali-cellulose formée est identique et correspond par sa composition à la formule $(C^6H^{10}O^5)^2NaOH$.

R.

Entre les nombres du second tableau et ceux du premier, on peut établir les rapprochements suivants :

	NaOH (mol.)	NaCl (mol.)	Différence des NaOH absorbées	Rapport des NaOH absorbées
	—	—	—	—
I	0,1	0,42	1.1	1,40
II	0,2	0,37	2,0	1,45
III	0,3	0.32	6,1	1,72
IV	0,4	0.27	5,8	1,51
V	0,5	0,22	4,2	1,30

On voit que pour le n° III, qui correspond sensiblement à 1 molécule de NaOH et 1 molécule de NaCl, la différence entre les quantités de NaOH absorbées par la soude pure et la soude salée est maxima. Le rapport entre ces deux quantités est aussi un maximum. Le n° III correspond donc à un maximum absolu d'absorption.

M. P.

CELLULOSE (Action de la soude caustique sur la), par **M. W. VIEWEG** (*Berl. Ber.*, 1908, p. 3269).

L'auteur, poursuivant ses études sur l'action de la soude caustique à froid sur la cellulose (1), a étudié comparativement l'absorption de ce réactif par la cellulose du coton et le *crinol*, qui est la cellulose précipitée de la solution cuprammonique. Il a confirmé l'observation que, entre les concentrations de 11 et de 24 grammes de NaOH pour 100 centimètres cubes, la proportion de soude absorbée tend à être constante et correspond à un composé défini, $C^{12}H^{19}O^{10}Na$. La formation de ce composé est indiquée par une partie horizontale dans la courbe, qui a pour coordonnées l'absorption et la concentration. Cette partie horizontale se manifeste avec la cellulose et le crinol, montrant ainsi le même rapport stœchiométrique, mais la concentration de la soude, nécessaire à la formation de ce composé, n'est pas la même.

La concentration nécessaire est d'autant plus faible, que la température de la solution est plus basse et que le degré primitif de mercerisation de la cellulose est plus élevé. Le crinol possède un degré de mercerisation primitif très élevé. Avant d'arriver à la partie horizontale, la courbe a une marche un peu irrégulière, spécialement dans le cas du coton, suivant les modifications que subit le degré de mercerisation de la cellulose. Ces irrégularités disparaissent aussitôt que le composé de Gladstone, $C^{12}H^{19}O^{10}Na$, est formé et la courbe marche alors horizontalement.

La saturation de la soude par le sel marin augmente l'absorption de la soude par la cellulose dans les solutions d'égale concentration en alcali. La formation du composé de Gladstone se produit avec une concentration en soude plus faible que quand le chlorure de sodium fait défaut. La saturation avec le sel complique le simple rapport stœchiométrique mentionné plus haut, et la courbe continue à monter, au lieu de marcher horizontalement. Cela peut s'expliquer par une action physique du sel, qui superpose une absorption de l'alcali par la cellulose à la combinaison purement chimique.

R.

ANALYSE

CHAUX (Procédé de dosage simple de la-) vive, par M. **POEPEL** (*Z. angew. Chem.*, 1908, p. 2080).

Dans bien des cas où il s'agit de doser l'oxyde de calcium ou la chaux hydratée à côté du carbonate de calcium, les méthodes habituelles sont compliquées et lentes. Dans l'industrie chimique, dans celle de l'ammoniaque par exemple, il faut souvent pouvoir contrôler d'une manière continue la quantité de chaux employée. Il en est de même pour la teneur de la chaux vive, pour les mortiers, les ciments, etc.

La méthode de l'auteur consiste à prendre une quantité connue de la matière à essayer, à l'état de pâte, et à la traiter avec une solution neutre d'un sel d'ammoniaque, de préférence le chlorhydrate, et à recueillir l'ammoniaque dégagée par l'ébullition dans une solution titrée d'acide sulfurique. Le carbonate de chaux ne décompose pas le sel ammoniac. Pour le doser, il suffit de titrer la liqueur bouillie au moyen de l'acide chlorhydrique, car elle ne renferme pas de corps réagissant sur les acides. Il n'y a pas à s'occuper de la magnésie et du carbonate de magnésium, qui se comportent comme la chaux et son carbonate. Si la chaux renferme de l'ammoniaque libre, ce qui arrive dans la distillation des eaux ammoniacales, il faut la chasser par l'ébullition, avant d'ajouter le sel ammoniac.

R.

REVUE DES BREVETS

PRODUITS CHIMIQUES

IMPRESSION. — **Production de nuances vertes, olive et brunes en teinture et en impression** [*H. Schmid* (B. F. 392891, du 1er août-8 décembre 1908).

Les couleurs obtenues par oxydation des *m*-aminophénols (chlorates, ferrocyanures, etc.) sont d'un bronze olive, un traitement alcalin les fait passer au brun jaunâtre ayant les propriétés du brun de paramine (*p*-phénylènediamine).

Ex. : Bain de foulardage pour brun (moyen) :

30 grammes *m*-amino-phénol ;
30 centimètres cubes acide chlorhydrique ;
30-40 grammes prussiate jaune ;
25 grammes chlorate de soude, par litre.

Filtrer.

(1) *R. G. M. C.*, 1908, p. 85.

Bain de foulardage particulièrement pour vert :

25 grammes *m*-aminophénol ;
50-60 centimètres cubes acide chlorhydrique ;
60 grammes prussiate jaune ;
25 grammes chlorate de soude par litre.

Filtrer.

Foularder, sécher à la hot-flue et imprimer éventuellement sur le fond incolore ou faiblement coloré des réserves blanches ou colorées. Puis vaporiser au petit Mather-Platt environ 10 minutes et passer en bichromate de soude tiède. Pour le vert, on lave ensuite dans de l'eau faiblement acidulée et on fait sécher ; pour le brun, on lave dans l'eau, on passe par un bain tiède de silicate de soude dans une cuve à roulettes, on lave et on savonne.

Comme réserve blanche, on peut se servir, par exemple, de :

400	grammes	solution de gomme ;
400	—	sulfite de potasse à 45° B. ;
100	—	solution de gomme ;
100	—	rongalite C.
1.000	grammes	couleur d'impression.

Comme réserves colorées sur coton, on imprime les couleurs usuelles à l'albumine avec du sulfite et de l'acétate alcalin, ou bien des couleurs basiques conjointement avec du blanc de zinc. Sur soie et mi-soie, il suffit d'imprimer des colorants basiques en présence de sulfite de potasse et d'acétate de soude.

Le métaaminophénol peut être remplacé par d'autres amines hydroxylées en métal, telles que, par exemple, les aminocrésols ($CH^3 : OH : AzH^2 = 1 : 2 : 4$ ou $1 : 4 : 2$). Ces derniers fournissent des nuances plus jaunâtres que le *m*-aminophénol.

Il est à supposer, comme on l'admet aussi pour le noir d'aniline, qu'il s'effectue, conjointement à l'oxydation de la base aromatique, une formation de bleu de Prusse et que ce dernier modifie la nuance du produit d'oxydation, soit par simple mélange, soit par formation d'un composé organométallique, tel que Kertesz l'a indiqué pour le noir d'aniline vapeur. Le traitement subséquent par un alcali détruirait ce composé ou le bleu de Prusse, et l'oxyde de fer résultant renforcerait la nuance du produit d'oxydation brun pur et la rendrait plus solide et plus jaunâtre.

Si l'on favorise la formation du bleu par une composition appropriée de la couleur, par exemple, en augmentant sa teneur en prussiate et son acidité, et qu'on empêche la décomposition rétrograde en lavant, après le passage en chromate, dans de l'eau exempte de chaux ou même acidulée, on obtient des nuances vertes et olive assez pures. Celles-ci peuvent, de même que le brun, être réservées en blanc et en couleurs à la façon du noir Prud'homme, et elles peuvent très bien trouver une application pratique dans les cas où leur sensibilité aux alcalis et au savon ne gêne pas. Des verts et olives pouvant être enluminés dans le genre Prud'homme sont, en effet, recherchés depuis longtemps en impression.

La pureté relative inattendue desdites nuances vertes démontre également le ton jaunâtre de l'élément brun qu'elles renferment. Le brun au métaaminophénol contraste très fortement avec le brun paramine et répond parfaitement au goût de ceux qui préfèrent un brun jaune au brun rougeâtre, se rapprochant du puce ; son introduction comble donc une véritable lacune.

Le nouveau procédé fournit même en teintes claires jusqu'au nankin pâle des nuances de valeur ; on peut donc s'en servir en forts coupages. La solidité à la lumière et la résistance au savon des teintes produites sont pratiquement excellentes.

Procédé de préparation des tissus par le tissage ou par l'impression permettant d'obtenir des jupes ou articles non plissés imitant les plissés coniques [*A.-C.-E. Fred*] (B. F. 390749, 27 avril-13 octobre 1908).

On imprime, sur le tissu, dans le sens transversal ou longitudinal, des bandes trapézoïdales ou triangulaires, on découpe ensuite ces trapèzes et on les réunit par des coutures, les grandes bases du même côté. Le vêtement fait avec cette surface tronconique, donne l'illusion de plissés.

Procédé d'impression sur tissus [*Bayer*] (B. F. 390979, 23 mai-20 octobre 1908).

Pour obtenir des réserves colorées pour noir d'aniline, à l'aide de colorants à mordants, on imprime un sel de chrome rendu soluble dans l'ammoniaque à l'aide d'un alcool polyvalent.

Ex. : 8 p. jaune alizarine GB en pâte ;
8 p. glycérine ;
4 p. ammoniaque à 25 p. 100 ;
40 p. adragante (6 p. 100) ;
20-30 p. craie ;
10-15 p. acétate de chrome 20° B.

Imprimer sur tissu non huilé, vaporiser 1 heure et teindre en noir à la façon habituelle.

APPRÊT. — **Procédé d'imperméabilisation des tissus** [*A. Emmerling*] (B. F. 391932, 1er juillet-12 nov. 1908).

Un tissu de coton est d'abord passé deux fois à travers une solution d'acétate de zinc à 3° B., puis séché à une température modérée (environ 40° C.). Le même tissu est ensuite passé à travers une solution d'albumine et, derechef, séché à une température modérée. A la suite de ces opérations, le tissu est de nouveau capable d'absorber d'autres quantités de métaux lourds, et il peut, en conséquence, être passé encore une fois à travers la solution d'acétate de zinc à 3° B., en sorte qu'une nouvelle quantité d'acétate de zinc se fixe sur la fibre, après quoi il est rendu indissoluble par un séchage à 40° C. environ. Cet acétate de zinc nouvellement absorbé est encore fixé sur la fibre à l'aide d'une faible solution d'albumine.

Suivant les besoins, ce procédé peut encore être renouvelé une ou deux fois, ce qui dépend de la nature de la matière brute employée. Après le dernier passage à travers le bain d'albumine, le tissu préparé est passé à travers une solution de formaldéhyde à 5 p. 100, ce qui fixe l'albumine à l'état insoluble, tandis que le formaldéhyde lui-même se fixe sur la fibre à titre de désinfectant bien connu.

Il ressort de ce qui précède que, lorsqu'on emploie une matière première blanche, on obtient un produit d'un blanc impeccable, répondant à toutes les exigences de l'hygiène, attendu que l'acétate de zinc, de même que le sel d'un métal lourd et le formaldéhyde, est un désinfectant.

DIVERS. — **Procédé de traitement des peaux, cuirs, poils, fourrures, plumes, tissus et filés** [*H.-R. Vidal*] (B. F. 391466, 29 août 1907-2 novembre 1908).

On enduit par place ou entièrement les cuirs, peaux, poils, etc., de paraffine et on fait subir aux objets ainsi

traités les opérations de la teinture ou de l'impression. Après, on les traite par un solvant approprié qui enlève la paraffine. Nouveauté ?

Nouveau procédé de condensation des aldéhydes et des phénols permettant d'obtenir de nouveaux produits remplaçant les résines et les gommes [*L. Helm*] (B. F. 392395, 23 sept. 1907-25 nov. 1908).

Emploi d'amines ou de sels ammoniacaux comme agents de condensation. Ex. : 290 p. β-naphtol, 150 p. formol, à 40 p. 100, et 95 p. aniline ; quand la chaleur dégagée diminue, on chauffe puis on décante l'eau. Ce produit résineux peut remplacer la gomme.

Procédé de production de dérivés o-nitrés des composés aminés de la série du benzène et du naphtalène [*Act. gesell. Berlin*] (B. F. 392006, 13 sept. 1907-16 nov. 1908).

29 p. *p*-toluène sulfo-*o*-nitrophénate de méthyle ou d'éthyle avec 37 p. d'aniline sont chauffées à 190° C., en ajoutant graduellement 9 p. d'acétate de sodium calciné. Après 15 heures, on élimine l'aniline et purifie l'*o*-nitrodiphénylamine obtenue.

Procédé de production de nouveaux dérivés de la purine [*F. f. v. F. Bayer*] (B. F. 393564, 12 août 28 déc. 1908).

On traite les 4-5-diamino pyrimidines par des acides organiques halogénés, condense, avec de l'ammoniaque ou des bases organiques, les produits obtenus et traite les corps produits, par des agents de condensation alcalins.

Procédé de fabrication de l'acide formique [*Soc. Eycken et Leroy*] (B. F. 393526, 21 mai-24 déc. 1908).

On met 270 kilogrammes formiate de soude, 230 litres acide formique, 250 kilogrammes acide oxalique et 300 litres acide formique. Il se forme de l'oxalate de soude, et on distille l'acide formique. Le rendement serait théorique.

Fabrication de l'acide sulfoxylique formaldéhyde à l'état indépendant [*J. Tuy*] (B. F. 391924, 26 juin-12 nov. 1908).

On ajoute, 250 grammes acide oxalique dans 250 grammes d'eau distillée, au mélange de 300 grammes sulfoxylate de zinc formaldéhyde dans 300 grammes formaldéhyde à 40 p. 100. L'acide sulfoxylique formaldéhyde reste en solution.

CAMPHRE. — **Préparation des éthers formique de bornéol et d'isobornéol et subséquemment du bornéol et du camphre à l'aide du chlorhydrate de pinène, des formiates et de l'acide formique** [*O.-L.-A. Dubosc*] (2e add. 9489, du 19 juin-14 novembre 1908, au B. F. 370293).

Au lieu de fractionner, dans le vide, les éthers formiques, on les sépare par simple décantation, après repos.

Procédé pour la transformation de bornéols et d'isobornéols en camphre [*G. Austerweil*] (B. F. 392011, 4 juillet-16 novembre 1908).

On oxyde les bornéols ou les isobornéols par chauffage ou par l'électrolyse, à l'aide de l'oxygène et en présence de l'acide nitrique ou de l'acide vanadique, servant comme catalyseurs.

Procédé pour la préparation de bornéols ou d'isobornéols ou de leurs éthers, à partir du pinène [*G. Austerweil*] (B. F. 392159, 15 juin-19 nov. 1908).

On chauffe, sous pression, le pinène avec un acide organique aromatique substitué.

Procédé de préparation d'éthers isobornyliques au moyen d'hydrates halogéniques de pinène [*L. Weil*] (B. F. 392247, 11 juil.-20 novembre 1908).

On fait agir le zinc métallique sur l'hydrate halogénique de pinène en présence d'acides organiques.

Procédé de préparation de l'oxalate de bornyl en partant du pinène et des acides oxaliques anhydres [*Chem. v. E. Schering*] (B. F. 393478, 19 août-23 déc. 1908).

On fait agir le pinène et l'acide oxalique anhydre en présence d'un chlorure organique anhydre et d'un chlorure métallique (chlorure d'aluminium, pentachlorure de phosphore, etc.).

Procédé de préparation du camphre en partant de l'essence de térébenthine [*A. Mayer*] (B. F. 393504, 21 août-24 déc. 1908).

On transforme le chlorhydrate de pinène à l'aide d'oxydes alcalino-terreux anhydres en présence d'un excès d'acide de la série grasse.

Procédé de fabrication du camphre artificiel [*G. A. Leroy*] (B. F. 392182, 17 sept. 1907-19 nov. 1908.)

On chlore l'essence de térébenthine, à basse température, et on déchlore à l'aide d'un oxyde métallique.

Procédé pour la préparation d'arylamines sodées [*Deutsche v. Rœssler*] (B. F. 392405, 23 mai-26 novembre 1908).

On fait agir, à chaud, le sodium sur des arylamines en présence des substances à action catalytique (cuivre ou sels de cuivre, nickel, cobalt, etc.).

Perfectionnements au procédé de fabrication au moyen de l'acide sulfureux, de composés d'α-isatine-anilide et de ses homologues [*C. Stephan et A. Rathjen*] (B. F. 393085, 16 juillet-12 décembre 1908).

On mélange un composé d'α-isatine-anilide avec un réactif contenant de l'acide sulfureux (ac. sulfureux, thiosulfates, etc.).

Procédé pour les réductions et oxydations de produits organiques par l'électrolyse [*H. Chaumat*] (B. F. 393561, 29 octobre 1907-28 décembre 1908).

L'auteur propose de faire un mélange intime du produit organique à réduire ou à oxyder avec une poudre conductrice inerte (graphite). Le mélange est tassé autour d'une lame conductrice (charbon) et constitue une électrode qui sera reliée au pôle négatif (réduction) ou au pôle positif (oxydation). Certaines précautions doi-

vent être prises pour assurer une bonne conductibilité à l'électrode (poudre ni trop fine, ni trop grosse).

L'auteur cite la réduction de l'indigo en indigo blanc et l'oxydation des extraits de campêche.

MATIÈRES COLORANTES

AZOÏQUES. — **Production de teintes orangées** [*Badische*] (B. F. 393580, 21 août-28 déc. 1908.)

On traite le diazoïque de la primuline, préparée sur la fibre, par la 1-3-bioxyquinoléine (sel bisodique).

Procédé de préparation d'une matière colorante monoazoïque susceptible d'être appliquée notamment comme couleur consistante rouge bleu [*K. Merz*] B. F. 392914, 3 août-9 déc. 1908).

La couleur azoïque préparée avec le 2-naphtol-3-carbonique et la β-naphtylamine 8-sulfo exempte d'isomères a un grand pouvoir couvrant, que n'ont pas les couleurs préparées avec les autres β-naphtylamine sulfo.

Procédé de préparation de matières colorantes disazoïques secondaires allant du bleu au violet [*Kalle*] B. F. 392589, 23 juil.-30 nov. 1908).

On combine les diazoïques des acides 1-5-amino-naphtol sulfoniques avec une amine susceptible d'être diazotée ; l'azoïque formé est, après diazotation, combiné au 2-amino-5-naphtol-7-sulfo ou à ses dérivés aryliques.

Les colorants formés teignent directement le coton en nuances allant du bleu au violet.

GALLOCYANINES. — **Production de nouveaux leucodérivés de gallocyanines anilidées** [*Durand, Huguenin et Cie*] B. F. 394136, 24 juillet 1908-15 janv. 1909).

Il est possible d'arriver à des leuco-dérivés des gallocyanines anilidées ou de leurs dérivés sulfoniques, en réduisant ces gallocyanines dans un milieu ne produisant pas, au chauffage, la scission du groupe amino-aryl, p. ex. alcool étendu, tartrate d'éthyle, phénol, acétone, etc., comme milieu, et hydrosulfites ou sulfoxylates et la quantité correspondante d'acide chlorhydrique.

Ex. : On fait bouillir, 1 ou 2 heures, 200 litres alcool dilué et 20 kilogrammes gallocyanine anilidée (chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur l'acide gallamique et condensation avec l'aniline) et on ajoute peu à peu 8 kilogrammes acide chlorhydrique et 7 kilogrammes hydrosulfite formaldéhyde. La masse devient vert jaune ; on élimine l'alcool par distillation, laisse refroidir et précipite par le sel.

Production de produits de condensation des gallocyanines avec l'ammoniaque [*Durand, Huguenin et Cie*] B. F. 391888, 27 mai-11 nov. 1908).

Certaines gallocyanines, dans certaines conditions, secondement avec l'ammoniaque, ce qui n'a pas encore été décrit.

Ex. : 60 litres alcool, 50 kilogrammes gallocyanine de la gallamide, 5 kilogrammes binitrobenzène et 100 litres solution alcoolique de 15 kilogrammes ammoniac sont mis en autoclave et chauffés à 110-130° C. jusqu'à dissolution en brun dans l'acide sulfurique. Après enlèvement de l'excès d'ammoniac et d'alcool, on laisse refroidir, filtre, lave à l'alcool et sèche le produit. Pour l'employer, on le transforme en dérivé leucémique.

Procédé pour la fabrication de colorants jaunes pour laine [*Sandoz*], 2e add. 9763, du 4 septembre-22 janvier 1909, au B. F. 387245 (1).

Emploi des β-diazo naphtaline monosulfoniques. Exemple : Le diazoïque de la β-naphtylamine-1-sulfonate de soude est combiné à l'o. *m*. dichloro *p* sulfophényl-3-méthyl-5 pyrazolone. Colorant jaune, soluble dans l'eau.

Procédé pour la préparation de colorants trizazoïques verts [*Cassella*] (B. F. 394491, 27 novembre 1907-25 janvier 1909).

Les colorants du type : vert-diamine dérivent de la combinaison d'un colorant monoazoïque d'un acide 1.8. amino-naphtolsulfo avec un groupe tétrazodiphényl renfermant une molécule de phénol, d'acide silicylique, etc. On peut orienter d'une façon différente les deux groupements azoïques en opérant comme suit : Le tétrazoïque de benzidine est combiné à l'acide salicylique en solution alcaline, on acidule faiblement et ajoute le 1.8 amino-naphtol disulfonique. La combinaison demande 24 heures à 25° C. et 12 heures à 60-70° C. Le colorant violet terne formé est dissous dans le carbonate de soude et combiné au diazo de nitraniline. Il se précipite un colorant vert. Cette dernière copulation peut s'effectuer sur la fibre même, le colorant formé résiste mieux au lavage.

Nouveau colorant monoazoïque pour laques et ses applications industrielles [*R. Lauch*], (B. F. 394754, 28 septembre 1908-1er février 1909).

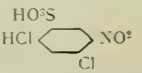
Emploi pour la préparation des laques du colorant : 2. 4. dinitraniline — β-naphtol, qui est un orange brillant insoluble dans l'eau et dans les huiles et couvrant bien. De plus il est solide à la lumière et supporte bien le laquage.

AZINES. — **Procédé pour la production de couleurs de la série des azines** [*F. f. v. F. Bayer*] (B. F. 394357, 16 septembre 1908-21 janvier 1909).

L'oxydation, par un sel métallique, d'un mélange de *p*-diamines et de 1-3-naphtylènediamines substituées dans l'aminogène, ne fournit pas de bons rendements. Le rendement est, au contraire, presque théorique si on oxyde avec de l'oxygène en présence d'oxyde de cuivre ammoniacal, qui joue le rôle de catalyseur. Les couleurs obtenues vont du violet au bleu rougeâtre, bleu et bleu verdâtre.

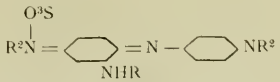
Production de dérivés triaminobenzéniques et de colorants de la série safranique [*Badische*] (B. F. 392890, 1er août-8 décembre 1908).

On traite le dérivé :



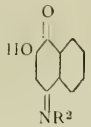
par une amine et réduit ensuite le groupe NO^2. Le corps formé oxydé avec une monamine donne des indamines du type :

(1) Pour le brevet principal 387245, voir *R. G. M. C.*, 1908, t. XII, p. 242 ; pour la 1re add. 9331, voir *R. G. M. C.*, t. XIII, 1909, p. 62.

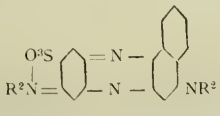


qui se transforment facilement en safranine.

De même, les dérivés triaminobenzéniques chauffés avec les β-oxynaphtoquinones-imines :



fournissent des naphtosafranines du type :



Les colorants ainsi obtenus teignent la laine et la soie en nuances allant du rouge au bleu verdâtre.

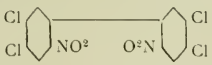
TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Colorants bleus au chrome de la série du triphénylméthane** [*Geigy*] (1re add. 9500, du 6 septembre 1907-14 novembre 1908, au B. F. 384979).

Parmi les aldéhydes ortho du brevet principal, l'addition mentionne particulièrement la 2-5 de chlorobenzaldéhyde dont les dérivés (sulfo-nitro-chloro et *m*-oxychloro) fournissent des bleus teignant la laine sur bain acide.

Ces bleus chromés sont solides à la lumière et aux alcalis.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Colorants teignant la fibre végétale sans mordants** [*L. Haas*] (1re add. 9542, du 29 juin-23 novembre 1908).

Parmi les dérivés indiqués dans le brevet principal, l'addition cite le :



dérivé du 1, 2, 4, 5 trichlornitrobenzène que l'on réduit, par le cuivre, en poudre, à 200° C.

La sulfonation, par le chlorosulfurique et la sulfuration s'effectuent comme dans le brevet principal.

Procédé de production de nouveaux colorants sulfurés [*Act. Gesel. Berlin*] (B. F. 393187, 18 octobre 1907-15 déc. 1908).

Emploi d'un sulfure de sodium Na^2S, au lieu d'un polysulfure. Ex. 22 p. naphtalène trisulfonate de sodium, 40 p. sulfure de sodium anhydre en poudre et 18 p. d'eau sont chauffées, 8 heures, à 350° C.

Le produit obtenu est employé directement en teinture, il teint le coton en nuance bronzée.

INDIGO. — **Procédé de fabrication d'indigos fortement bromés dérivant d'indigos dihalogénés** [*Meister*] (B. F. 394200, 19 nov. 1907-16 janv. 1908).

1 p. indigodibromé (action du brome sur l'indigo ou l'indigodichloré ou chlorobromé) est introduit lentement dans 4 p. acide sulfurique concentré. Après quelque temps, on verse lentement 1 p. 5 brome, en refroidissant d'une façon modérée. On chauffe ensuite à 45° C., en remuant, laisse refroidir toujours en remuant et, après quelques heures, verse sur de la glace et du bisulfite, on filtre et lave.

Procédé de fabrication d'indigos dihalogénés fortement bromés [*Meister*] (B. F. 394237, 20 nov. 1907-18 janv. 1909).

L'indigo dibromé, agité avec quatre fois son poids de brome, fournit un produit noir vert soluble dans le nitrobenzène.

Il perd du brome déjà à la température ordinaire et aussi par le bisulfite à chaud en virant au bleu. Sur cuve les nuances obtenues sont plus verdâtres et plus claires que celles fournies par les matières colorantes premières.

Procédé de fabrication d'indigo pentabromé [*Meister*] (B. F. 392638, 29 juin-1er déc. 1908).

En bromant, à chaud, l'indigo en présence d'iode, on obtient un dérivé pentabromé.

Ex. : On mélange, en refroidissant, 26 p. indigo avec 260 p. de brome, puis chauffe quelques heures, à 80° C. sous pression. L'excès de brome enlevé, il reste une masse noir verdâtre de perbromure d'indigo pentabromé. Celui-ci, sur cuve, teint le coton en bleu, plus vert que l'indigo tétrabromé.

Procédé de transformation de l'indigo blanc et de ses produits de substitution en dérivés bromés contenant du brome facilement éliminable et de fabrication de produits de substitution bromés au moyen de ces dérivés [*Meister*] (B. F. 393279, 13 août-17 décembre 1908).

Au lieu de partir de l'indigo, comme dans le brevet précédent, on part de l'indigo blanc. On chauffe à 60-120° C. et facilite la bromuration par l'addition d'iode.

THIOINDIGO. — **Procédé de fabrication de colorants rouges** [*Meister*] (B. F. 391917, 22 juin-12 nov. 1908).

Traitement des alcoyloxythioindigo par des halogènes ou des halogénants. Ex. : 1 p. 4 diéthoxythioindigo est remuée avec 3 parties de brome. Après repos la masse noirâtre est délayée avec du tétrachlorure de carbone, filtrée et chauffée avec du bisulfite et on fait bouillir avec de l'alcool.

Le colorant teint la laine et le coton en rouge solide.

ANTHRACÈNE. — **Production de colorants propres à servir comme pigments** [*Badische*] (B. F. 392859, 31 juillet-8 déc. 1908).

On délaye 1.000 kilogrammes bleu d'indanthrène RS, à 10 p. 100, avec 9.000 litres d'eau et ajoute, à ce mélange, 900 kilogrammes de soude caustique à 40° B. et 500 kilogrammes glucose. Après une ébullition de trente minutes à une heure, on filtre et lave à l'eau. L'indanthrène formé est finement divisé et il convient

parfaitement comme pigment coloré, sa nuance est plus éclatante et plus verdâtre que celle du bleu connu jusqu'à présent.

Production de composés anthracéniques [*Bayer*] (4e add. 9714, du 27 août 1908-13 janvier 1909, au B. F. 372676).

Transformation de l'α-aminoanthraquinone acétylée en pyridones par l'action des formiates en acétates.

On fait bouillir 10 h., 10 kilogrammes, 1 acétylamino 4 chloroanthraquinine (action à l'ébullition de l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique sur le 1-amino-4-chloroanthraquine), 20 kilogrammes acétate de potassium fondu et 100 kilogrammes nitro-benzène. Par refroidissement le produit de condensation se précipite, on le filtre, lave et épure par le nitrobenzène bouillant.

FIBRES ARTIFICIELLES. — **Procédé de fabrication de nouveaux produits cellulosiques formés ou façonnés** [*Soc. la Soie artificielle*] (B. F. 385083, 22 déc. 1907).

Emploi, comme précipitant, d'une lessive de soude concentrée additionnée de glucose, saccharose, glycérine, etc. L'hydroxyde de cuivre se dissout et se précipite à l'état de protoxyde.

1re add. 9253, 29 avril-29 septembre 1908.

Le bain du brevet principal est chauffé à 45-75° C.

BIBLIOGRAPHIE

Histoire du développement de la chimie depuis Lavoisier jusqu'à nos jours, par A. Ladenburg, professeur à l'Université de Breslau, traduit en français sur la 4e édition allemande par A. Corvisy, 1 vol. de 388 pages 165 × 250. Prix : 15 francs broché (1).

Il faut citer en entier la préface de l'auteur, pour la 4 édition de son ouvrage :

« En donnant la quatrième édition de cet ouvrage, trente-huit ans après la publication de la première, j'éprouve une certaine mélancolie.

« Lors de l'apparition de la première édition, en 1869, vivaient les grands chimistes Liebig, Wœhler, Bunsen, Kolbe, Kékulé, Dumas, Wurtz, Frankland, Williamson, que j'ai tous connus personnellement et dont quelques-uns furent mes maîtres. Aujourd'hui, non seulement ils ne sont plus, mais beaucoup de contemporains célèbres, avec lesquels j'ai parfois collaboré : Friedel, Grimaux, Beilstein, V. Meyer et autres, ont aussi disparu, et une nouvelle génération qui m'est personnellement inconnue est au gouvernail de la Science.

« De là le sentiment de tristesse avec lequel je livre cet ouvrage à l'indulgence de mes confrères scientifiques.

« Il me semble parfois que la marche paisible et sûre de notre science est devenue impétueuse et désordonnée, comme si la hâte et la précipitation, qui caractérisent la vie moderne, s'étaient aussi imposées à la science. L'historien le sent d'une façon toute spéciale; il lui est difficile d'acquérir une vue d'ensemble et de discerner ce qui doit rester et servir au progrès. Malgré cela, j'ai cru conforme au caractère de cet ouvrage, de poursuivre le développement de la chimie jusqu'à ce jour : c'est pourquoi j'ai ajouté la 17e leçon.

« Breslau, janvier 1907. »

Ce court discours impressionne, et il fait comprendre l'effort noble et soutenu de l'auteur, pour se maintenir dans les sphères élevées de l'examen critique impartial. Je ne sais si je m'abuse, mais, pour moi, de la lecture attentive du livre de M. Ladenburg s'est dégagée l'impression nette qu'il était difficile de mieux faire et de mieux juger.

C'est un bel exemple de philosophie sereine que ces magistrales leçons, où le professeur a poussé le scrupule jusqu'aux limites possibles de la justice humaine.

Il s'est efforcé de rester modéré, exempt de préjugés et de vues tendancieuses, et on peut dire qu'il y a amplement réussi. Cela ne veut pas dire que l'auteur s'est abstenu de juger, mais il l'a fait en se rapprochant le plus possible de la vérité historique, en s'efforçant d'attribuer à chacun la part qui lui revient dans les découvertes et les progrès de la chimie et toujours en appréciant les idées, abstraction faite des personnes.

Le livre de M. Ladenburg offre un très vif intérêt : la science chimique a trouvé un excellent historien dans l'éminent professeur de Breslau, auquel ses nombreux et remarquables travaux ont fait une réputation justement méritée.

L. L.

Dictionnaire de chimie pure et appliquée, par Ad. Wurtz, 5 volumes illustrés, 90 francs. — 1er supplément : 3 vol. illustrés : 38 fr. 50 ; 2e supplément : 7 vol. illustrés : 150 francs; en tout 14 volumes illustrés grand in-8: brochés 250 francs, reliés 300 francs.

Cet ouvrage considérable, commencé il y a près de 50 ans par le célèbre chimiste français Wurtz, vient de se terminer par l'apparition du dernier volume du deuxième supplément, qui constitue le quatorzième volume du Dictionnaire. Cette vaste encyclopédie, si connue et si appréciée des savants et des industriels, comprend non seulement la chimie scientifique, organique et inorganique, mais aussi la chimie analytique et physique et la chimie appliquée à l'industrie, à l'agriculture et aux arts. Elle comprend d'importantes monographies consacrées aux industries chimiques et industries annexes ; c'est ainsi que celle concernant la teinture et l'impression, et qui fut rédigée par Schützenberger, constitue un véritable traité de ces arts.

Le *Dictionnaire de chimie pure et appliquée* de Wurtz est l'ouvrage le plus complet existant en français, qui traite de toutes les branches de la chimie; aussi sa place est indiquée dans tous les laboratoires scientifiques et industriels. Pour le chimiste, il constitue un outil de travail des plus utiles par la masse de renseignements de toute nature et les données pratiques qu'il renferme.

Les éditeurs, MM. Hachette, doivent être félicités sincèrement pour le soin qu'ils ont apporté à l'exécution matérielle de ce véritable monument consacré à la science chimique et à ses applications industrielles.

(1) Envoi franco contre mandat-poste adressé au journal.

Ce numéro a été remis à la poste, à Tours, le lundi 1er mars, à 7 heures du soir.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre

Tours. — Imprimerie E. Arrault et Cie.

Revue Générale des Matières Colorantes

Eriochrome Azurol B brev. s. g. d g.	Eriochrome Cyanine R brev. s. g. d. g
3 % Eriochrome Azurol B	3 % Eriochrome Cyanine R
5 % Eriochrome Azurol B	5 % Eriochrome Cyanine R
3 % [illegible]ochrome Azurol [illegible] 2 % Violet Erio au chrome 3 B	2 % [illegible]hrome Azu[illegible] 2 1/2 % Eriochrome Cyanine R
2 % Eriochrome Azu[illegible] B 2 % Jaune Erio au chrome S	3 % Eriochrome Azurol B 2 % Noir Erio au chrome T 1 % Rouge Erio au chrome B

FABRIQUES DE COULEURS D'ANILINE ET D'EXTRAITS

CI-DEVANT **JEAN ROD. GEIGY**

BALE

Mode d'emploi ci-contre.

MODE D'EMPLOI

pour l'Eriochrome Azurol B et l'Eriochrome Cyanine R

Entrer à environ 50° C. dans le bain contenant le colorant bien dissout et

10 % sulfate de soude

et 3 à 5 % acide acétique.

Monter lentement jusqu'au bouillon et ajouter après un bouillon d'une demi-heure, en arrêtant la vapeur, encore 1 à 2 % acide sulfurique. Après une autre demi-heure l'Eriochrome Azurol B est tiré au clair, tandis que le bain d'Eriochrome Cyanine R reste d'un rouge clair. Ajouter ensuite ½ à 2 % de bichromate et développer les teintures par un **bouillon** d'une demi-heure environ.

Pour développer l'Eriochrome Azurol B d'une manière égale il est nécessaire de traiter au grand bouillon pendant une demi-heure dans le bain contenant le bichromate.

L'Eriochrome Azurol B et l'Eriochrome Cyanine R s'unissent très facilement et ne sont pas sensibles au cuivre et au fer.

L'Eriochrome Azurol B garde sa belle nuance bleue aussi à la lumière artificielle et se recommande **pour nuancer après teinture** dans le bain bouillant contenant le bichromate.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DE LEURS APPLICATIONS AUX TEXTILES

13e Année — N° 148. — Tome XIII — 1er Avril 1909

SUR UN NOUVEAU PROCÉDÉ DE TEINTURE AVEC LES COLORANTS SUBSTANTIFS COPULABLES

Par M. GUSTAVE FRIEDLAENDER.

On sait que les principaux avantages qui ont rendu si facile l'introduction, dans la pratique, des colorants substantifs sont la simplicité de leur emploi, l'économie qui en découle et leur solidité au lavage, relativement bonne ; ils ont, en outre, pareillement la propriété de fonctionner comme mordants pour les couleurs basiques, ce qui a aussi contribué, pour une bonne part, à leur assurer la faveur avec laquelle ils ont été accueillis dans la teinturerie.

Si on a obtenu, par le traitement des teintures directes avec des colorants basiques, des nuances plus nourries et plus vives, qui arrivaient à égaler presque, comme vivacité, les couleurs au tannin, on s'est efforcé, d'autre part, d'atteindre, avec cette classe de colorants, la solidité des couleurs pour mordants. On y est arrivé par le développement et la copulation des teintures faites avec les colorants substantifs, en diazotant les groupes «amino» des couleurs de benzidine et copulant avec des développateurs ; on y est arrivé aussi, en copulant les teintures avec des dérivés diazoïques et le plus généralement avec les chlorures de *p*-nitrodiazobenzène ou de diazonaphtalène.

La première méthode consiste à teindre, en premier lieu, la marchandise, qui, après avoir été lavée, est passée dans un bain froid de diazotation, renfermant du nitrite de soude et de l'acide chlorhydrique ; on la rince ensuite à froid, et on l'introduit dans un troisième bain (bain de développement), renfermant un phénol ou une amine.

Dans la seconde méthode, on teint pendant une heure environ en barque, on lave, on copule avec une amine diazotée ou bien on soumet la teinture à l'action du solidogène ; l'accroissement moléculaire qui résulte de ce traitement augmente, comme on l'attendait, la solidité au lavage et rend la nuance plus foncée.

La solidité à la lumière, en revanche, n'est pas améliorée : elle est même, dans certains cas, affaiblie; cela provient probablement du fait que l'augmentation de l'intensité de la nuance n'est peut-être pas accompagnée d'une modification du chromophore ; il en résulte que l'action destructrice de la lumière se fait plus fortement sentir et qu'elle peut être plus facilement constatée. Le traitement au solidogène donne lieu à la même remarque. On est bien arrivé par ces procédés à augmenter la solidité des nuances, ce qui était nécessaire, et l'on obtient en effet, par la diazotation et la copulation, des teintures qui sous ce rapport répondent aux exigences de l'industrie; mais il n'en est pas moins vrai qu'on a compliqué, dans beaucoup de cas, l'emploi des couleurs en question et qu'on lui préfère souvent celui des colorants au soufre.

En cherchant à simplifier la teinture avec les couleurs substantives copulables, j'ai trouvé une méthode un peu plus courte que l'on pourra comparer ci-dessous, avec le procédé habituel.

Méthode ordinaire :

Pour les nuances foncées, on teint, pendant trois quarts d'heure, à l'ébullition, dans un bain renfermant 3-5 p. 100 de colorant et 25 p. 100 de Na^2SO^4 + aq. On traite ensuite la marchandise rincée avec 2-4 p. 100 de *rouge azophore* et 1-2 p. 100 d'acétate de soude pendant une demi-heure (Procédé de Hoechst), on rince et on savonne.

Nouvelle méthode :

La pièce est foulardée dans un bain renfermant 3-5 p. 100 de colorant et 3-5 p. 100 de Na^2SO^4 + aq., puis on presse et on développe, dans la machine à teindre, le *rouge de p-nitraniline*, avec 2-4 p. 100 de *rouge azophore* et 1-2 p. 100 d'acétate de soude, on rince et on savonne.

Exemple des proportions d'un bain :

50 grammes de *brun Pluton R* (Friedr. Bayer & Co.
900 grammes d'eau de condensation.
50 grammes de Na^2SO^4 + aq.
1 litre.

(Le foulardage peut se faire à n'importe quelle température.) Je soumets à la critique les avantages pratiques de cette méthode en la publiant.

Il est particulièrement intéressant de pouvoir, grâce à ce procédé que l'on pourrait désigner sous le nom de: *double foulardage à la continue*, produire des nuances foncées et nourries qui, sous le rapport de la solidité, ne sont aucunement inférieures à celles que l'on obtient par la teinture en bain. On peut facilement expliquer la solidité de la fixation du colorant par le fait, qu'une fois introduit dans la texture même de la fibre et sa molécule ayant été ensuite accrue par la copulation, il ne peut plus en être détaché. La fixation de la matière colorante prend dans ce cas le caractère de celle qui serait produite par un processus physique.

Comme cela a été dit plus haut, les teintures directes, obtenues par le foulardage et pressées, peuvent être diazotées sans lavage préalable, puis copulées. Ceci s'applique aussi au traitement avec le solidogène.

Dans les essais dont il est question, on a obtenu des nuances foncées, mais on peut admettre, à priori, que le procédé est aussi bien applicable à la production de nuances claires.

Les teintures obtenues font penser aux phénomènes d'absorption et apportent une preuve en faveur de la théorie du processus de teinture sur coton avec les colorants directs. Je reviendrai peut-être plus tard sur cette question.

Vienne, février 1909.

BLEU CIBA ET SEL D'INDIGO

Par M. le Docteur H. NEUENHAUS.

Dans un article publié dans le n° 145 de cette Revue, M. Fehling, étudiant les colorants Ciba au point de vue de l'impression, établit un parallèle entre le *bleu ciba 2 BD* et le *sel d'indigo*. Les renseignements donnés par l'auteur concernant l'application du sel d'indigo contredisent les faits acquis; c'est pourquoi, je me permets d'apporter les rectifications suivantes :

Le *sel d'indigo T* (Kalle), lancé en 1892, a pris de suite une large extension: et si depuis ce temps il a conservé absolument intacte la place conquise, malgré les nombreuses tentatives faites pour le remplacer par d'autres produits indophore, kétone soluble, etc.), c'est précisément à cause de son mode d'application simple et pratique. Or ceci n'eût pas été possible, si l'emploi du sel d'indigo était entaché des difficultés citées par M. Fehling, difficultés qui, d'ailleurs, n'existent en aucune façon, comme je puis le démontrer en me basant sur mon expérience personnelle.

Le passage en soude caustique *au large* ne peut nullement occasionner un rappliquage du bleu : si l'on était obligé de laisser reposer un temps assez long la matière à l'état humide, on éviterait ce rappliquage par le simple fait de mettre les tissus sur plis, au lieu de les enrouler.

Il ne saurait y avoir de mercerisage ou rétrécissement pendant le passage en soude caustique, et ceci pour la bonne raison que ce traitement a lieu à 70° C., et qu'à cette température il est admis qu'il n'y a plus d'effet de mercerisage.

Quant au toucher rugueux de la marchandise, il n'en a jamais été question jusqu'ici et certes depuis vingt ans que le sel d'indigo est employé, on aurait dû s'en apercevoir. On peut d'ailleurs se demander à quelle cause il faudrait attribuer ce toucher rugueux.

Enfin les impressions de sel d'indigo, lorsqu'elles sont effectuées d'une manière rationnelle, fournissent des blancs absolument irréprochables, surtout pour les nuances claires, c'est-à-dire précisément pour celles où le sel d'indigo présente le plus d'intérêt.

Chaque type de colorant a des propriétés et un mode d'emploi bien définis. Si l'on en tient compte, on verra que l'application du sel d'indigo ne présente aucune difficulté et que son mode d'emploi peut vraiment être qualifié de simple et pratique, tandis que, pour le *bleu ciba 2 BD*, M. Fehling convient lui-même que sans « excès d'hydrosulfite, on obtient facilement des effets ternes et irréguliers » et que, pour un écart de température de 2° C., les bleus sont plus ternes et plus faibles.

D'ailleurs le *bleu ciba 2 BD* ne peut remplacer le sel d'indigo pour cette simple raison que sa nuance bleu rougeâtre est tout à fait différente du ton bleu verdâtre pur, que précisément on estime dans les impressions au sel d'indigo.

SPECTROSCOPE A RÉSEAU MUNI D'UNE VIS MICROMÉTRIQUE DONT LE TAMBOUR EST DIVISÉ EN LONGUEURS D'ONDE

Par M. F. LÖWE.

Nous avons, à plusieurs reprises, entretenu nos lecteurs de l'intérêt que présente l'analyse spectroscopique des matières colorantes (voir *R. G. M. C.*, t. VI, 1902, p. 247); nous croyons intéressant de reproduire la description, d'après la *Zeitschrift fur Instrumentenkunde*, 1908, p. 261, d'un spectroscope spécialement destiné à l'analyse des matières colorantes que M. Löwe a fait construire par la maison bien connue Zeiss d'Iéna. Cet instrument a été établi avec le concours du professeur I. Formanek, de Prague et a reçu son entière approbation (voir I. Formanek, *Spektral-analytischer Nachweis*

künstlicher organischer Farbstoffe, 2 éd., Berlin, 1909).

La figure 1 donne une vue d'ensemble de l'appareil. *C* est le collimateur, *Sp* la fente à mouvement symétrique, réglable au moyen de la vis micrométrique, *M*. *K* représente le réseau, *T* la lunette d'observation, mobile autour de l'axe *A*. Le mouvement de rotation est commandé par une vis micrométrique à tambour divisé *W*, dessinée à une plus grande échelle sur la figure 2. La dis-

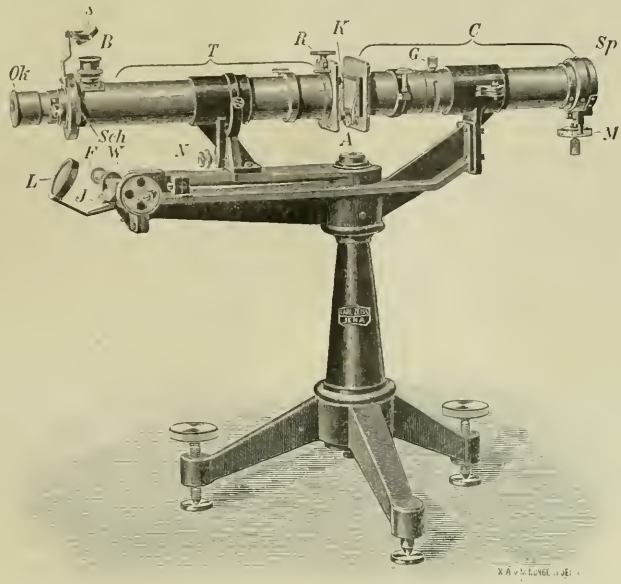


Fig. 1.

position et le pas de la vis ont été choisis de façon telle qu'un tour de vis déplace le réticule de la lunette de 100 unités d'Angström. Le tambour étant divisé en cent parties, on lit directement les longueurs d'onde en unités d'Angström. Sur la figure 2, par exemple, l'index marque 4.861 unités d'Angström, ou 0 mm. 0004861.

Comme on vient de le voir, le spectre est produit par un réseau et non par un prisme. A dispersion totale égale, le spectre du réseau est plus

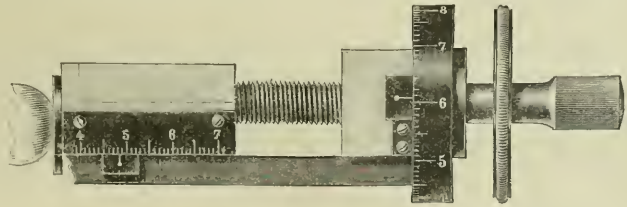


Fig. 2.

étendu dans le rouge et moins étendu dans le violet, ce qui est avantageux pour l'observation des spectres d'absorption des matières colorantes, parce que la majorité de leurs bandes se trouvent dans le rouge et le jaune, tandis que le violet ne présente que quelques bandes isolées appartenant surtout aux colorants jaunes. Le réseau a en outre l'avantage de permettre l'adaptation d'une vis micrométrique graduée directement en longueurs d'onde, avantage très apprécié dans la pratique.

Parmi les dispositions particulières de l'instrument, nous mentionnerons les suivantes :

Dans le plan du spectre, on a placé des volets (*Sch*) permettant de masquer les parties trop claires du spectre qui pourraient gêner l'observation des plages moins lumineuses.

Un dispositif intéressant, indiqué autrefois par M. Formanek sous une autre forme, sert à éclaicer le réticule. Voici en quoi il consiste. La lumière d'une lampe ou du ciel est renvoyée par un miroir *S* sur une fente réglable à mouvement symétrique placée dans le tube *B*. De cette fente, elle

se dirige sur un prisme à réflexion (non visible sur la figure), au-dessous du tube *B*, prisme qui la renvoie à travers l'objectif de la lunette sur un miroir placé devant celui-ci. Ce miroir forme, avec le concours de l'objectif, une image réelle de la fente, c'est-à-dire une ligne horizontale claire, dans le plan du spectre. En tournant le bouton *R*, on incline le miroir, ce qui permet de faire passer la ligne ou bande claire horizontale par la croisée des fils du réticule.

Ce dispositif est très avantageux lorsqu'il s'agit d'amener la croisée des fils sur une bande d'absorption assez large et sombre. Sans son secours, on ne voit que quatre parties assez éloignées du réticule et on ne se rend pas bien compte de la position exacte de la croisée des fils, tandis qu'avec l'éclairage que nous venons de décrire toute ambiguïté disparaît. Le dispositif d'éclairage rend d'ailleurs aussi service pour les lignes plus étroites, car il facilite la pointée approximative. Pour le pointage définitif, on obscurcit la croisée des fils.

Un dernier point qui mérite d'être mentionné est la longueur considérable (10 mm.) de la fente. On sait que, grâce à un effet physiologique connu, les bandes paraissent d'autant plus étroites qu'elles sont plus longues.

L'IMPRESSION DES TISSUS AU BRÉSIL. A PROPOS DE LA RÉCENTE EXPOSITION DE RIO DE JANEIRO

Par M. Édouard STEINER.

Ceux qui ont eu l'occasion de voir la très récente Exposition de Rio de Janeiro se rappelleront que, près et parallèle à la mer, entre les deux rochers, était un long bâtiment. Tout le premier étage de ce bâtiment, qui avait bien 200 mètres de long sur 40 de large, était occupé par l'expositiondes fabriques de tissus du Brésil.

Tandis que les autres industries étaient très faiblement représentées, celle des tissus l'était d'une façon grandiose, chaque fabrique avait voulu dépasser les autres; une de ces fabriques se trouvant à l'étroit dans le pavillon commun, avait même construit un pavillon spécial pour elle-même.

L'industrie textile est protégée par des droits de douane extrêmement forts; le Brésil, avec ses 22.000.000 d'habitants, sous les tropiques, consomme beaucoup d'indiennes (toile d'Alsace imprimée), aussi le nombre de fabriques d'impression augmente très rapidement.

Toutes ont filature et tissage; la plus importante est la *Fabrica Votorantim*, qui a 35.000 broches, 1.000 métiers et 6 machines à imprimer, puis vient:

Bangu, avec 4 machines à imprimer, puis :

América Fabrica, avec 4 machines à imprimer;

Fluminense, avec 3 machines;

Industrial Brazileiro, avec 4 machines;

Compagnie Industrial Bello-Horizonte, avec 1 machine;

Cachueira à Minas, avec 1 machine.

Il y a encore 6 autres machines à imprimer de commandées, mais pas encore installées, dans différentes autres fabriques déjà existantes, soit un total de 29 machines à imprimer.

A la fin de 1909, le Brésil aura une trentaine de machines à imprimer.

Tandis que les tissages faisant de la couleur, toile d'Oxford et zéphyrs, sont très nombreux, les imprimeurs ne suffisent pas à la consommation d'impression du Brésil, et il est importé encore beaucoup d'imprimés d'Allemagne, d'Autriche, d'Angleterre et d'Italie.

L'article qui s'imprime le plus est le calicot ordinaire à 1, 2 ou 3 couleurs; il y a bien à la Fabrica Votorantim et Bangu des machines à 6 et 8 rouleaux, mais elles travaillent rarement à plus de 3 couleurs.

Chaque fabrique cherche surtout la grosse production, et arrive à imprimer en moyenne de 6 à 8.000 mètres par machine, par journée de 10 heures.

Les dessins meubles n'ont pas de vente, le Brésilien ne connaît pas le rideau; la robe et la chemise sont les dessins recherchés. Beaucoup de rouge, de grenat et de bleu, le rouge dominant de beaucoup.

Tout ce qui est relatif à l'industrie textile et à l'impression en particulier est importé d'Angleterre. — Machines, contremaîtres, graveurs, imprimeurs, tout vient de Manchester et de ses environs. Je ne crois pas m'avancer, en disant que je suis le seul Français et le seul Alsacien dans cette partie du Brésil. Il ne faut pas chercher du nouveau au Brésil, aussi le chimiste n'est ni estimé ni recherché. Les gérants engagent comme Directeur ce qui s'appelle ici « Estampador », ce qui correspond en Alsace au contremaître imprimeur et c'est généralement l'« Estampador » qui dirige la section de l'Impression. Il est probable qu'une fois que les prix seront descendus par suite de la concurrence, l'utilité du chimiste sera reconnue.

Le rôle du chimiste n'est pas de chercher surtout le nouveau et l'économie dans les produits, mais à chercher quels sont les produits qui payeront le moins de douane. Il faut penser que chaque kilogramme de couleur paye en moyenne 3.000 réis de douane, c'est-à-dire 5 francs et plusieurs gros produits coûtent plus cher de douane que de prix d'achat : tels les sulfocyanures, par exemple, payant 4.000 réis (7 francs) de douane par kilogramme.

Plus que partout ailleurs, le chimiste, au Brésil, a intérêt à acheter des produits intermédiaires, pour éviter ou contourner la douane et terminer le colorant au laboratoire.

La vente est encore facile pour l'imprimeur : le calicot imprimé, quel que soit le dessin ou la couleur, se vend pour le tissu courant appelé « Chita » à un cours qui varie très peu. Le mètre de ce tissu se vend en gros, c'est-à-dire, par parties de 25 à 30.000 mètres, 470 à 520 réis suivant le moment, soit 80 à 90 centimes français; le prix de revient

N° 37. — Jaune xylène 3 G [S.] (2 0/0)

N° 38. — Écarlate azodiamine 4 B (2 0/0), diazoté et copulé avec β-naphtol [C.].

N° 39. — Écarlate solide direct G [I.C.] (4 0/0).

N° 40. — Écarlate solide direct R [I.C.] (4 0/0).

N° 41. — Écarlate solide direct B [I.C.] (4 0/0).

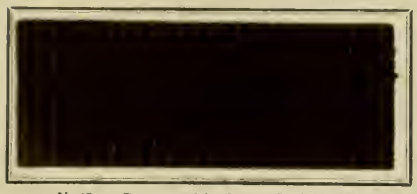
N° 42. — Écarlate solide direct 3 B [I.C.] (4 0/0).

N° 43. — Violet brillant diamine RR [C.] (1,5 0/0).

N° 44. — Violet brillant diamine B [C.] (1,5 0/0).

N° 45. — Violet Indone immédiat B [C.] (6 0/0).

N° 46. — Olive thiophor 5 G [J.] (6 0/0).



N° 47. — Bronze thiophor BG [J.] (6 0/0).

N° 48. — Brun anthra au chrome WGG [L.] (3 0/0).

de fabrication est environ de moitié, il n'est donc pas étonnant qu'à l'exposition de Rio de Janeiro, cette industrie se soit distinguée plus que les autres et que, tous les ans, de nouvelles fabriques s'ajoutent aux autres.

SOROCABA.

(État de São Paulo, février 1909.)

NOUVELLES COULEURS

JAUNE XYLÈNE 3 G (*Fabrique Sandoz*).

(*Ech.* n° 37.)

Ce colorant, de la série des couleurs xylène, est recommandé spécialement pour la teinture de la laine en pièces ; il peut aussi être utilisé pour la teinture de la laine filée et de la laine en bourre.

Les teintures sont bien unies, elles résistent bien au lavage et au foulon et offrent une très bonne solidité à la lumière, au soufre et au frottement.

La teinture s'effectue à l'ébullition sur bain de sulfate de soude (10 p. 100) et d'acide sulfurique (2 p. 100). Il faut éviter les appareils en cuivre.

Le *jaune xylène* 3 *G* s'emploie aussi pour l'impression de la laine. On prend :

10 gr. *jaune xylène* 3 *G*,
100 gr. d'eau,
870 gr. d'adragante et
20 gr. acide tartrique.
1.000 gr.

Vaporiser pendant une heure et laver.

La couleur se ronge avec le zinc en poudre, le sel d'étain ou l'hydrosulfite : les blancs sont bons.

ÉCARLATE AZO-DIAMINE 4 B et 8 B (*Manuf. Lyonnaise et Casella*).

(*Ech.* n° 38.)

Par diazotage et combinaison avec le β-naphtol, ces deux colorants donnent des nuances résistant au lavage et aux acides. Le rouge obtenu avec la marque 4 *B* est écarlate, celui obtenu avec la marque 8 *B* est bleuté.

Les deux colorants sont bien solubles et conviennent pour la teinture en appareils. Le procédé à employer est celui des couleurs diamines, le diazotage se faisant à la façon habituelle. Les *écarlates azo-diamines* s'appliquent aussi bien à la teinture du coton en bourre et en cannette, qu'à celle du coton filé ou en pièces.

ÉCARLATES SOLIDES DIRECTS B, G, R ET 3 B (*Soc. pour l'Ind. chim.*).

(*Ech.* n°s 39 à 42.)

La teinture de ces colorants directs s'effectue comme d'habitude sur bain de sulfate de soude (10 à 40 grammes de sel par litre de bain) alcalin (2 grammes soude calcinée par litre de bain).

On commence la teinture à 50-60° C., on porte à l'ébullition que l'on maintient quelque temps (4 à 6 passes quand on teint des tissus au jigger).

Le bain doit être très court, il peut être conservé ; dans ce cas, on le nourrit avec la moitié de la quantité primitive du colorant, laquelle est généralement de 4 p. 100 de la marchandise.

La nuance des marques B et 3 B est plus bleuâtre que celle des marques G et R.

VIOLETS BRILLANTS DIAMINE RR et B (*Cassella et Manuf. Lyon.*).

(*Ech.* n°s 43 et 44.)

Ces deux violets sont recommandés, à cause de la pureté de leur nuance, pour la teinture des cotons mercerisés et de la soie artificielle; mais ils sont également employables pour la teinture du coton sous toutes ses autres formes, ainsi que pour celle des articles soie et coton.

La teinture s'effectue sur bain de carbonate de soude (0,5 à 1 p. 100) et de sulfate de soude (10 à 20 p. 100). La soie artificielle se teint, à 30-60° C., sur un bain analogue en doublant la quantité de sulfate de soude et ajoutant 2 p. 100 d'huile.

Pour les articles soie et coton, on teint, au bouillon avec 5 à 10 p. 100 sulfate de soude et 2 à 3 gr. savon par litre de bain.

VIOLET INDONE IMMÉDIAT B (*Cassella et Manuf. Lyon.*).

(*Ech.* n° 45.)

Mêmes propriétés et mêmes procédés d'application que les marques connues de *violet indone immédiat*, mais la nuance est plus rougeâtre.

ÉCARLATES SOLIDES DIAMINE GS, 8 BF et 10 BF (*Cassella et Manuf. Lyon.*).

Ils font suite aux marques 2 *G*, 4 *BN*, 8 *BN* et 6 *BS* (*R. G. M. C.*, 1908, t. XII, p. 81, éch. n°s 37 à 40) dont ils ont les propriétés, mais leur affinité pour la fibre est plus grande. Ils sont recommandés pour la teinture du coton en bourre, en fils ou en tissu ainsi que pour celle des articles mi-laine et mi-soie, le coton étant plus fortement teint que la fibre animale.

La marque *GS* est jaunâtre et les marques 8 *BF* et 10 *BF* sont bleuâtres.

OLIVE THIOPHOR BG et BRONZE THIOPHOR 5 G; — BRUN NOIR THIOPHOR NG EXTRA et NR EXTRA (*Jager*).

(*Ech.* n°s 46 et 47.)

Aux colorants thiophor, dont nous avons déjà parlé (voir *R. G. M. C.*, 1908, t. XII, p. 370, éch. n°s 197 et 198) et qui sont des colorants soufrés, viennent s'ajouter les colorants ci-dessus indiqués. Ils sont caractérisés par une bonne solubilité et un bon pouvoir égalisant.

La teinture s'effectue, comme d'habitude, sur bain de sulfure de sodium (2 à 20 p. 100 pour le premier bain, de 1,5 à 14 p. 100 pour le bain continu) alcalin, 3 à 5 grammes, puis 1 à 2 grammes de carbonate de sodium sec par litre de bain, avec addition de sel marin (0 à 20 gr., puis 0 à 5 gr. par litre de bain).

Le colorant (2 à 20 p. 100, puis 1,5 à 14 p. 100), dissous dans un peu d'eau chaude, avec son poids de sulfure de sodium, est ajouté au bain dans lequel on a mis la soude calcinée; on fait bouillir, ajoute le sel et fait bouillir à nouveau, on entre alors la marchandise bien mouillée ; après une heure d'ébullition, on sort, tord ou exprime, et ainsi de suite. Les teintures directes ainsi obtenues sont suffisamment solides et résistantes. Néanmoins, un traitement aux sels métalliques (bichromate de potasse, sulfate de cuivre et acide acétique) augmente encore la solidité à la lumière.

Les colorants peuvent être mélangés entre eux.

Bruns anthra au chrome W, WA, WGG et WS (*Farbw. Mühlheim v. A. Leonhardt & C°*).

(*Ech.* n° 48.)

Le *brun anthra au chrome W*, le plus ancien, avait une nuance un peu rougeâtre ; les nouvelles marques *WA*, *WGG* et *WS* sont plus jaunâtres

Les nuances qu'elles donnent sont bien unies ; elles sont solides à la lumière, au foulon, aux alcalis, aux acides, au décatissage et au carbonisage ; elles s'appliquent sur laine en bourre, peignée, feutrée, filée ou tissée.

La teinture s'effectue en un seul bain renfermant 1 à 3 p. 100 de colorant, 10 p. 100 sulfate de soude et 1 p. 100 acide acétique. Après une demi-heure de teinture, on ajoute 1 à 1,5 p. 100 d'acide sulfurique (ne pas dépasser en tout cas 2 p. 100, car les nuances s'éclaircirraient). On maintient l'ébullition trois quarts d'heure, puis traite avec 2 p. 100 bichromate de potassium, toujours à l'ébullition, pendant 30 à 60 minutes.

Si la marchandise était difficile à pénétrer, il faudrait forcer la quantité d'acide acétique du début et la porter à 3 p. 100.

Les *bruns anthra au chrome* peuvent être mélangés à d'autres colorants à mordant.

Violet anthra au chrome R. — Verts anthra au chrome BG, 2 G (*Farb. Mühlheim v. A. Leonhardt & C°*).

Ces colorants ont des propriétés analogues aux *bruns anthra au chrome* et ils se teignent de la même façon. Avec le *violet anthra*, l'acide acétique, du début de la teinture, n'est nécessaire que si on lui mélange d'autres colorants à mordant tirant vite.

Éviter les appareils en cuivre, ou alors mettre dans le bain un peu de sulfocyanure d'ammonium.

Le violet, au foulon, dégorge légèrement sur le coton ; l'ammoniaque rougit légèrement la nuance ; il en est de même au carbonisage et au soufrage. L'eau bouillante fait dégorger faiblement la teinture.

Les verts deviennent un peu plus bleuâtres au carbonisage et au soufrage, et plus grisâtres au décatissage. La solidité au frottement est modérée. Les teintures résistent bien aux autres essais.

Curcumine SG. — Jaune solide pour soie CG (*Farbw. Mühlheim v. A. Leonhardt & C°*).

La curcumine SG teint directement le coton sur bain de sel marin (10 à 25 p. 100 et d'acide acétique (1 p. 100) avec 0,75 à 3 p. 100 de colorant.

On teint une heure au bouillon, rince et sèche.

Le *jaune solide pour soie CG* se distingue par sa solidité au frottement, aux acides, à la lumière et au lavage. Pour teindre, on entre à froid et porte à l'ébullition, qu'on maintient jusqu'à épuisement du bain ; pendant la teinture, on ajoute, en plusieurs fois, 2 à 5 p. 100 d'acide sulfurique pour teinture en cuve en acide sulfurique, 1 gramme par litre.

Vert palatin au chrome G (*Badische Aniline & Sodafabrik*).

Le *vert palatin au chrome* est donné comme fournissant une nuance manquant dans les couleurs au chrome de la Fabrique badoise, et intéressant, en nuance foncée, pour la teinture de la laine en bourre. L'unisson du nouveau colorant est suffisant ; un foulon énergique fait légèrement dégorger la teinte ; un fort décatissage la jaunit. A la lumière, la nuance fonce.

Le *vert palatin au chrome G* peut aussi s'employer pour l'impression Vigoureux ; les tons obtenus résistent au foulon et au potting.

Procédé de teinture habituel aux colorants au chrome.

Bleu d'oxamine RXNS (*Badische Aniline & Sodafabrik*).

La nuance de ce bleu tient le milieu entre le *bleu d'oxamine RX* et le *bleu d'oxamine RXN*, mais elle résiste moins bien au lavage et à la lumière. Le bain de teinture s'épuise moins, aussi en bain continu la nouvelle marque est plus avantageuse que les anciennes.

L'unisson est suffisant, il en est de même pour la solidité aux alcalis, au lavage, au frottement, aux acides et au soufrage ; la résistance au chlore et à la surteinte en bain acide est mauvaise.

Le *bleu d'oxamine RXNS* se teint à froid ou à chaud. Les appareils en cuivre n'altèrent pas la nuance.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Comité de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 3 mars 1909.*

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, E. Nœlting, Demant, H. Schmid, Battegay, Alb. Keller, Weiss, Wyss, Grosheintz, A. Thierry-Mieg, Depierre, Jæglé, Félix Binder.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

1. *Nécrologie.* — Frédéric-Emmanuel Storck.

Le secrétaire annonce la mort de M. Frédéric-Emmanuel Storck, ancien chimiste, directeur de la manufacture Prag-Smichow, membre de la Société industrielle de Mulhouse, bien connu de tous ceux qui s'occupent

de la fabrication d'indienne. La disparition de cet homme de valeur jette le deuil parmi ceux qui ont été à même de le connaître et de l'apprécier.

Le Comité de chimie exprime à la famille tous les regrets que lui inspire cette perte.

2. *Fixation des colorants « Janus » sur coton au moyen du sulfocyanate de potassium. Formation de laques se fixant, soit à l'albumine, soit avec acétate de chrome + acétate de magnésium.* Pli cacheté n° 1021 J. Kœnigsberg, du 28 mars 1898. Rapport de M. Demant. — Le rapporteur conclut au dépôt du pli aux archives.

Le Comité vote l'impression du rapport au procès-verbal.

Ce rapport devait être, conformément aux traditions du Comité, envoyé à l'auteur avant d'être publié. Malgré toute sa bonne volonté, la Société industrielle n'a pu se mettre en rapport avec M. Kœnigsberg, ses lettres, ainsi que l'appel imprimé à la suite du procès-verbal du mois de juillet 1908, étant restés sans réponse.

Rapport de M. Demant :

Mulhouse, le 23 février 1909.

« Messieurs,

« Dans sa séance du 6 janvier 1909, le Comité de chimie a bien voulu me charger de l'examen du pli n° 1021, du 28 mars 1898, déposé par M. J. Kœnigsberg.

« Je puis confirmer l'observation de l'auteur concernant la précipitation des couleurs Janus par les sulfocyanures de potassium, calcium, etc. On obtient, en effet, des laques insolubles, mais seulement tant qu'il y a du sulfocyanure en présence; en lavant à l'eau, le précipité se redissout un peu à froid. Par contre, la laque, débarrassée de l'excès de sulfocyanure, est très facilement soluble à chaud.

« Ces faits sont confirmés quand on passe le tissu teint en colorant Janus dans une solution de sulfocyanure de potassium. Deux échantillons, dont l'un seulement a été passé après teinture en sulfocyanure, lavés ensemble à grande eau, n'ont pas donné de différence appréciable comme nuance et solidité au savon.

« Les laques imprimées à l'albumine ou à l'acétate de chrome, selon la formule de l'auteur, ne sont pas vives et d'une solidité bien faible.

« Ce procédé offre peu d'intérêt et je crois devoir proposer le dépôt du pli de M. Kœnigsberg aux archives. »

3. *Enlevage rouge de nitrosamine sur bleu indigo cuvé. — Réclamation de priorité de M. Justin-Mueller concernant les plis cachetés Schweitzer-Ebersol et Dziewonski-Stephan.* — Lettre de M. C. Favre :

Lœrrach, 18 février 1909.

« Messieurs,

« J'ai examiné la réclamation de priorité de M. Justin-Mueller et ai constaté, en effet, que son travail du 7 octobre 1907 m'avait échappé. La priorité pour les enlevages rouges de nitrosamines sur indigo lui revient par conséquent.

« Cette priorité ne lui revient pas pour l'article de MM. Dziewonski et Stephan qui remplacent la nitrosamine de la paranitraniline par celle de la paranitro-orthoanisidine.

« Je vous propose, par conséquent, Messieurs, de publier cette rectification au procès-verbal. »

4. *Colorants azoïques développés sur fibre.* Pli cacheté n° 994, du 7 août 1897, de MM. H. Alt et Ed. Culmann. — L'auteur imprime une couleur composée de paranitraniline et de β-naphtol et d'acide et passe dans une solution bouillante de nitrite de soude. Un échantillon annexé au pli offre l'association du rouge de paranitraniline et du vert de dinitrosorésorcine au fer, obtenu par un mélange de dinitrosorésorcine, de sulfate de fer et d'acide tartrique.

L'examen de ce pli est remis à M. Battegay.

5. *Colorants et corps divers dérivés de l'anhydrobase obtenue par l'action de la formaldéhyde sur la phénylmétatoluylènediamine.* Plis cachetés n°s 1017 et 1025, des 17 février et 31 mars 1898, de MM. Henri Terrisse et Georges Darier. Corps obtenus : des dérivés du diphénylméthane et triphénylméthane ; un colorant teignant comme la phosphine ; des aminoacridines, colorant dérivé de l'acridine ; série d'imines mixtes de la série du benzène et du naphtalène.

Le renvoi à M. Nœlting de l'examen de ces plis est voté.

6. *Nigrisine. Sa synthèse sur le tissu.* Pli cacheté n° 1027, du 16 mars 1898, de M. J. Brandt. — La couleur d'impression renferme :

100 chlorhydrate de nitrosodimétylaniline,
1.000 eau,
2.500 épaississant amidon adragante,
150 tannin,
800 eau.

Vaporiser trois minutes ; passage en émétique et craie, savonnage. Par plaquage d'une couleur analogue on obtient un gris uni.

Ce pli est renvoyé à l'examen de M. Federmann.

7. *Enlevage au sel d'étain sur gris uni de nigrisine générée sur fibre.* Pli cacheté n° 1027, du 16 mars 1898, de M. J. Brandt. — L'auteur obtient des enlevages sur gris de nigrisine uni par une couleur au sel d'étain.

Ce travail est renvoyé à l'examen de M. Federmann.

8. *Enlevage blanc et de couleur sur fond mode de dinitroso-résorcine au chrome au moyen de sulfites alcalins ou de chlorate-prussiate.* Pli cacheté, du 2 décembre 1897, de M. Félix Binder. Rapport de M. Edm. Bourcart. — Le rapporteur a examiné le pli cacheté n° 1005, du 2 décembre 1897, déposé à la Société industrielle par M. Félix Binder, et propose son impression au Bulletin, ainsi que celle de son rapport. — Adopté.

La séance est levée à 6 heures et demie.

REVUE DES JOURNAUX

PRODUITS CHIMIQUES

ACIDE SULFORICINOLÉIQUE (Décomposition de l'), par MM. **A. GRUN** et **H. WETTERKAMP**. (*Zeits. Farben-Ind.*, 1908, p. 375.)

Les auteurs sont en désaccord avec les conclusions que M. Wagner avait tirées d'une étude sur la décomposition de l'acide sulforicinoléique à l'ébullition par les acides minéraux étendus, qui donnerait naissance, d'après lui, à un dioxyacide gras. Ils ont employé un produit pur, préparé en sulfonant l'acide ricinoléique avec l'acide chlorosulfurique, qui montrait une acidité de 299,7, celle qui correspond à $C^{17}H^{32}\begin{smallmatrix}CO^2H\\OSO^3H\end{smallmatrix}$ étant 296,7. En solution aqueuse, cet acide se décompose spontanément à la longue, et la vitesse de décomposition est accrue par l'ébullition ou les acides étendus.

Le produit de la décomposition n'est ni l'acide ricinoléique, ni le dioxyacide de Wagner. On n'a pas constaté trace de dégagement d'acide sulfureux pendant le traitement, et le produit semble être un anhydride interne de l'acide ricinoléique.

Une solution aqueuse d'acide sulforicinoléique fut bouillie 10 heures; l'huile, qui se sépare, fut extraite à l'éther et l'extrait éthéré lavé avec une solution de chlorure de potassium et séché. Le résidu huileux ne renfermait pas trace d'acide sulfurique. L'acidité de ce produit variait entre 90,7 et 91,1, tandis qu'elle était de 92,38 dans un essai fait à la température ordinaire. L'acide ricinoléique a une acidité de 188,24 et la différence s'explique par l'hypothèse de la condensation de 2 molécules.

$$2.\,C^{17}H^{32}\left\langle\begin{matrix}CO^2H\\ O\,SO^3H\end{matrix}\right. + H^2O$$

$$= C^{17}H^{32}(OH).CO.O.C^{17}H^{32}.CO^2H + 2.\,SO^4H^2$$

Ce produit de condensation aurait une acidité de 97,6.

Les auteurs ont aussi préparé l'acide sulforicinélaidinique, dont la solution aqueuse, bouillie 10 heures et traitée comme plus haut, donnait une huile d'acidité égale à 92,5.

Tous les hydroxyacides gras examinés se comportent de même. Les acides libres ont une tendance à former des anhydrides analogues aux éthers, et cette tendance est toujours plus accentuée dans le cas des dérivés sulfonés. La condensation ne se produit pas au point de la double liaison, mais par les groupes hydroxyle et carboxyle.

Quand on traite la solution aqueuse de l'acide sulforicinoléique par un peu d'un acide minéral et qu'on porte à l'ébullition, la condensation va plus loin. L'acidité du produit est plus faible et dans un cas, après ébullition de 30 heures, tomba à 48,19.

Le produit final pourrait être un lactide neutre de l'acide ricinoléique :

$$C^{17}H^{32}\left\langle\begin{matrix}O.CO\\ CO.O\end{matrix}\right\rangle C^{17}H^{32}.$$

R.

SUR UN NOUVEAU SEL D'ANTIMOINE DESTINÉ A REMPLACER L'ÉMÉTIQUE, par MM. **O. FINCKH, G. SILBER** et **Th. MAYER**. (Extrait d'un pli cacheté du 3 juin 1889. *Bul. Soc. ind.*, Mulhouse, 1908, p. 416.)

Dès le mois d'octobre 1887, les déposants ont fait la découverte de nouveaux sels d'antimoine qui se distinguent de ceux de De Haën ($SbFl_3 + (NH_4)_4\,SO_4$) et de Kœpp ($SbFl_3$) + $NaFl$) en ce qu'une partie du fluorure d'antimoine y est remplacée par du trichlorure, sans que la propriété de se dissoudre dans l'eau sans altération en soit affectée. Jusqu'à présent une combinaison de $SbFl_3$ et $SbCl_3$ avec Na_2SO_4 est seule fabriquée en grand, mais nous avons obtenu aussi des combinaisons avec $K\,Cl$, $NaCl$ et K_2SO_4.

L'échantillon joint à ce pli contient 55 p. 100 de Sb_2O_3 et se compose essentiellement de 53,54 $SbFl_3$, 17,72 $SbCl_3$, le reste étant $NaCl$ et Na_2SO_4.

On le prépare en additionnant 100 parties de Sb_2O_3 de 120 parties d'acide chlorhydrique et on traite ce mélange à l'acide fluorhydrique jusqu'à ce qu'une tâte versée dans l'eau bouillante ne donne plus de trouble. On ajoute alors 50 parties de Na_2SO_3 anhydre et on fait cristalliser.

En partant d'un sel cristallisé $SbCl_3KCl$ préparé préalablement et en ajoutant de l'acide fluorhydrique et du chlorure de potassium, on peut arriver d'une manière analogue à un sel $SbFl_3 + SbCl_3 + KCl$.

Rapport sur le travail précédent,
par M. **NOELTING**.

Il y a vingt-cinq ans on n'employait pour fixer le tannin que l'émétique, tartrate double d'antimonyle et de potasse, qui a une teneur en antimoine correspondant à 43,4 p. 100 de Sb_2O_3. Eu égard à sa teneur en acide tartrique, ce sel est assez dispendieux et on lui chercha naturellement des succédanés moins coûteux. Le premier en date était l'oxalate double d'antimoine et de potasse $Sb\ (COO.COOK)_3 + 4\,H_2O$, proposé en 1884 par MM. Kœpp et Cie, à Oestrich. Ce sel ne contient que 25,1 p. 100 de Sb_2O_3, mais il se dissocie plus facilement que l'émétique et peut dans certains cas le remplacer avec avantage. En 1887, la maison Kœpp fit l'observation très importante que les combinaisons du fluorure d'antimoine avec les fluorures alcalins sont facilement et sans dissociation solubles dans l'eau et sont, par conséquent, essentiellement aptes à la fixation du tannin (D. R. P. n° 41.829, du 15 février 1887). Le sel le plus employé est $SbFl_3 + NaFl$, qui correspond à 66 p. 100, de Sb_2O_3. La même année, la maison de Haën, à List, près Hanovre, prit deux brevets, n° 45.222, du 25 juin, et n° 45.224, du 23 juillet, dans lesquels elle décrit des combinaisons du fluorure d'antimoine, d'une part avec les chlorures, d'autre part avec les sulfates alcalins et ammoniacaux. Le dérivé $SbFl_3 + NaCl$ correspond à 61,5, $SbFl_3 + KCl$ à 57,5, $SbFl_3 + NH_4Cl$, enfin à 62,8 p. 100 de Sb_2O_3. Parmi les combinaisons avec les sulfates, la plus intéressante est $SbFl_3 + (NH_4)_2SO_4$, contenant 47 p. 100 de Sb_2O_3 et se distinguant aussi bien par sa facilité à former de beaux cristaux que par sa grande solubilité.

Les sels de Kœpp ainsi que ceux de De Haën se dissolvent dans l'eau sans aucune dissociation, et ils ont trouvé, les uns et les autres, des applications étendues, surtout pour la teinture des filés et des unis, tandis que pour le passage des couleurs imprimées on s'en tient toujours à l'émétique, qui a l'avantage de ne pas altérer les couleurs associées aux couleurs tannin.

M. Watson [*Journal of the Society of chemical Industry*, 5.590 (1886)] avait observé qu'une solution de trichlorure d'antimoine additionnée de chlorure d'un métal alcalin ou de magnésium ou d'un mélange des deux ne se trouble plus par la dilution et il avait proposé de telles solutions pour la fixation du tannin. Elles se recommandent dans tous les cas par leur bon marché, car on les obtient en dissolvant directement la stibime, sulfure d'antimoine, Sb_2S_3, dans l'acide chlorhydrique et en additionnant cette solution directement des sels en question.

Les auteurs du pli soumis à notre examen ont enfin fait l'observation qu'on peut, dans les fluorures doubles de De Haën, remplacer une partie du fluorure d'antimoine par du chlorure sans que la stabilité vis-à-vis de l'eau en soit diminuée. Ils mentionnent en particulier un composé renfermant $SbFl_3$, $SbCl_3$, Na_2SO_4 et $NaCl$ et contenant 55 p. 100 Sb^2O_3. De tels composés ne se trouvaient pas encore décrits dans la littérature. Le pli cacheté de MM. Finckh, Silber et Mayer est un peu long et renferme des parties qui ne présentent guère d'intérêt. J'en ai traduit les passages caractéristiques et je vous propose de demander la

publication de cet extrait ainsi que du présent rapport.

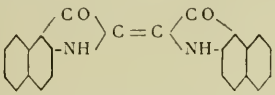
MATIÈRES COLORANTES

COLORANTS CIBA (Sur les), par M. **G. ENGI** (*Chem. Zeits.*, 1908, p. 1178).

Ces colorants pour cuve, très remarquables, ont été lancés par la Société pour l'industrie chimique à Bâle (1). Ils appartiennent à la série de l'indigo et à celle du thioindigo. On savait depuis longtemps préparer des dérivés mono et dibromés de l'indigo, mais c'est à l'auteur qu'on doit d'avoir préparé le premier les dérivés tri et tétrabromés, en traitant l'indigo en présence d'un dissolvant et d'un épaississant, avec des quantités déterminées de brome. Ces nouveaux produits ont paru sur le marché sous les noms de *bleus ciba B* et *2B*. De la même manière furent préparés des dérivés polychlorés et des dérivés mixtes, dibromomonochloré, tribromomonochloré, monobromodichloré, dibromodichloré.

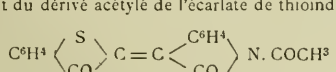
En introduisant de deux à quatre atomes de brome dans la molécule de l'indirubine, on a obtenu les dérivés di-, tri- et tétrabromés de ce corps, dont le dernier a été lancé sous le nom d'*héliotrope ciba B*; il donne en teinture et en impression un violet semblable au violet d'alizarine.

En introduisant un halogène dans la molécule du β-naphtindigo,

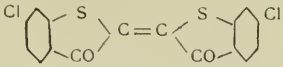


on obtient des colorants verts, qui donnent des nuances vertes beaucoup plus vives, plus pures et plus solides que celles du β-naphtindigo lui-même.

On prépare aussi des couleurs Ciba, sans appliquer la condensation ordinaire et les agents oxydants, en partant du dérivé acétylé de l'écarlate de thioindigo



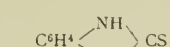
obtenu en chauffant des quantités moléculaires d'acide phénylthioglycol-o-carboxylique et d'isatine, dans l'anhydride acétique. L'introduction d'halogène dans la molécule donne naissance à différents colorants simples. Si l'on remplace, dans le procédé du nitrobenzènethioindigo, l'acide phénylthioglycol-carboxylique par l'acide 4-chloro-2-phénylthioglycol-1-carboxylique, on obtient du paradichlorothioindigo,



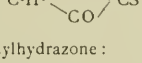
qui, comparé avec les colorants non substitués, montre une nuance plus jaune et plus pure, beaucoup plus solide au lavage.

En introduisant des halogènes dans le thioindigo, en présence de dissolvants indifférents, on obtient des colorants, qui donnent une nuance rouge bordeaux pur. Ce produit est vendu sous le nom de *bordeaux ciba B*. En bromant le produit de condensation de l'α-oxythionaphtène et de l'isatine, c'est-à-dire l'écarlate de thioindigo, ou en condensant l'acide phénylthioglycol-carboxylique avec les produits de substitution dihalogénés de l'isatine, on obtient des colorants rouge jaune pour cuve, dont le principal est le *rouge ciba G*.

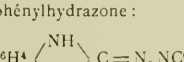
D'autre part, la condensation de l'α-oxythionaphtène avec les dérivés alphasubstitués de l'isatine, tels que l'α-isatinanilide :



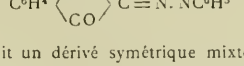
ou l'α-thioisatine :



ou l'α-isatine phénylhydrazone :



il se produit un dérivé symétrique mixte du thioindigo :



qui n'est pas un rouge, mais un colorant bleu pour cuve.

L'introduction d'halogènes dans la molécule de ce dérivé mixte de thioindigo, soit par voie directe, soit par condensation de composants halogénés, donne naissance à des colorants pour cuves, allant du violet bleuâtre au violet rougeâtre, les *violets ciba A, B et R* qui sont d'une beauté et d'une solidité extraordinaires.

R.

COLORANTS TRISAZOÏQUES AVEC LA RÉSORCINE, par M. **F. MULHERT** (*Z. angew. Chem.*, 1908, p. 2611).

On peut obtenir des colorants trisazoïques avec la résorcine, en la traitant par trois molécules d'un diazoïque, ou en faisant agir une molécule d'un diazoïque sur un colorant disazoïque de la résorcine. Le colorant obtenu avec la résorcine et trois molécules d'acide diazobenzènesulfonique, est aisément soluble et donne des nuances orange brunâtre sur laine mordancée au chrome; elles ne sont pas solides au foulon.

Le colorant brun pâle obtenu avec trois molécules du diazoïque de l'acide naphtionique est très soluble et celui obtenu avec trois molécules du diazoïque de la safranine est un bleu très soluble, qui donne sur coton mordancé au tannin des nuances plus rougeâtres que celles du bleu d'indoïne, mais pas aussi solides à la lumière.

R.

FLUORESCENCE (Sur la) des substances organiques, par M. **J. STARK** (*Zeits. Elektroch.*, 1908, p. 724).

Le benzène et tous ses dérivés, qui renferment le noyau benzénique intégral, sont fluorescents dans le spectre visible ou dans les rayons ultra-violets. Le spectre d'absorption et de fluorescence des dérivés du benzène, comparé avec celui du benzène pur, semble s'étendre du côté des ondes de plus grande longueur. Les bandes de fluorescence des composés aromatiques, dont le fluorophore commun est ainsi le benzène, se portent, sans exception, rapidement vers les ondes

(1) Voir *R. G. M. C.*, 1908, pp. 110 et 369.

plus courtes et s'obscursissent dans le sens des ondes longues.

Les substances organiques, qui renferment un chromophore sans le noyau benzénique, ont dans le spectre violet ou ultraviolet une bande d'absorption qui s'étend vers les ondes les plus courtes. D'après la théorie des électrons, l'auteur conclut que dans ces cas les composés doivent avoir encore dans l'extrême violet des bandes intenses, qui se perdent dans le sens des ondes plus longues. De nombreux exemples expérimentaux confirment cette manière de voir.

Si les substances organiques renferment à la fois un noyau de benzène et un chromophore, la bande d'absorption du chromophore peut absorber la lumière fluorescente du noyau de benzène. La fluorescence des composés organiques est dans tous les cas accompagnée d'un effet de lumière électrique. Cet effet peut être observé encore dans des cas où la fluorescence du noyau de benzène est à l'état latent.

R.

DIAZOÏQUES (Décomposition des solutions de), par MM. **A. HANTSCH** et **K. THOMPSON** (*Berl. Ber.*, 1900, p. 3519).

Les chlorures de diazonium n'acquièrent leur vitesse de décomposition maxima, que lorsqu'ils ont passé un certain temps dans un dessiccateur ou ont été soumis à l'action d'un courant d'air sec. Fraîchement préparés, ils se décomposent plus lentement et semblent renfermer des traces d'une substance protectrice, dont la nature n'est pas déterminée. Cette propriété des solutions de diazoïques purs explique pourquoi la stabilité des solutions de diazoïques industriels dépend probablement toujours de facteurs inconnus.

Les solutions étendues de bromures de diazonium se décomposent dans le même temps que celles des chlorures.

Quand la concentration augmente, la vitesse de décomposition croît très lentement. Pour une même solution, la vitesse de décomposition augmente avec la décomposition même.

Les solutions d'iodures de diazonium se décomposent beaucoup plus rapidement, même en solutions étendues.

Les solutions de *p*-nitrodiazobenzène se décomposent plus rapidement en solutions très concentrées. Les acides forts, HCl, et les acides faibles, acide acétique, ne modifient pas la vitesse de décomposition et n'exercent pas non plus d'action protectrice.

Les solutions d'acétate de diazonium se décomposent d'autant plus vite que l'acétate est plus hydrolysé et que l'hydrate de diazonium est plus faible. Le chlorure de sodium retarde la décomposition du *p*-nitrodiazobenzène.

L'acide nitreux décompose lentement les solutions de diazoïques : ce n'est pas une action purement catalytique.

R.

SUBSTANCES ALIMENTAIRES (Coloration des) avec les couleurs du goudron, par M. **W. ERNST** (*Färber-Zeit.*, 1908, p. 381).

Les colorants suivants sont employés dans les différents pays, quand ils y sont autorisés, pour la coloration des substances alimentaires, confitures, sirops de fruits, limonades, bonbons, essences, liqueurs, gélatine, etc.

Jaune. — Auramine, jaune naphtol S ou citronine (leur saveur est un peu amère et ils servent aussi pour la coloration de la moutarde et de la gélatine). Jaune solide, soluble à l'alcool, qui sert aussi à colorer les nouilles. Jaune de quinoléine, qui sert aussi pour la gélatine. Tartrazine, jaune d'hydrazine ou jaune acide, qu'on emploie aussi pour colorer les limonades, macaroni, pâtisseries. Le jaune à l'alcool se recommande pour la coloration du beurre: jaune nouveau, jaune de Cognac, jaune pour beurre, curcumine S ou jaune soleil, pour les pâtes dans la confection desquelles sont entrés des jaunes d'œufs trop pâles, c'est-à-dire provenant de poules qui n'ont pas mangé suffisamment de verdure.

Orange. — Éosine jaunâtre : uranine ou fluorescéine, pour les bonbons ; orangé II pour la gélatine, puis des orangés basiques, comme l'orange de crocéine.

Rouge. — Rouge solide NS, amaranthe, rouge naphtol S, rouge benzyle, azorouge N extra, bordeaux S, Victoriarubine, pour les fraises et les limonades ; rhodamines B et G pour la gélatine; érythrosine, rouges solides A, E; ponceau 4 R pour la gélatine, azorubine acide, cramoisi, rouge de Mars, carmoisine B, rouge acide CO (sirop de framboises), fuchsine S, safranine, sulfonecarmin, azoéosine, écarlates de crocéïne, crocéïne brillante, etc.

Vert. — Vert de Guinée, vert brillant ou vert acide, pour bonbons et gélatine, seuls ou en mélange avec jaune solide ; vert brillant foulon, solide aux acides ; vert malachite, vert diamant, vert solide, vert nouveau ou vert brillant (aussi un mélange avec auramine).

Bleu. — Bleus pour coton, bleus à l'eau, bleus pour laine, bleus patentés, nouveaux bleus patentés ou Glaucoles, aussi pour gélatine; bleu brillant foulon, bleu Domingo R extra, solide aux acides.

Violet. — Violet méthyle B, 6 B, héliotropes, violets acides, etc.

Brun. — Brun Bismarck, solide aux acides ; brun naphtol, brun chocolat, brun acide, brun de rhum, pour remplacer une couleur au sucre.

Noir et gris. — Diverses marques de nigrosines et de noirs acides, les uns solubles à l'eau, les autres à l'alcool.

Pour certains colorants on demande une saveur amère ; d'autres au contraire ne doivent pas être amers, aussi les coupe-t-on au sucre à la place de sulfate de soude ou de sel marin. La saveur joue un rôle important dans le cas des substances alimentaires. Ainsi, la tartrazine est douceâtre, le jaune naphtol amer, le rouge solide un peu amer, l'azorouge N extra un peu salé, le bleu brillant pour laine salé, etc.

Dans la teinture de la laine, les colorants acides par exemple se laissent bien mélanger : on fait de même des mélanges pour les substances alimentaires. Les nuances framboise s'obtiennent avec le rouge naphtol et l'orangé II, qu'on peut nuancer avec un violet acide et de la nigrosine. Les nuances orange se font avec la tartrazine et l'orangé II ; les rouges solides aux acides avec les ponceaux et l'azorouge; les jaunes d'œuf avec le jaune solide et l'orangé II; le brun de rhum avec le jaune solide, la carmoisine et un noir pour laine acide à nuance verdâtre ou le bleu patenté. Les colorants acides ne doivent être associés qu'à des colorants acides : de même pour les colorants basiques.

Relativement à la solidité à la lumière, les colorants les plus recommandables sont : tartrazine, jaune naphtol, orangé II, rouge solide A, carmoisine, ponceau, vert acide, etc. Certaines couleurs passent fortement, d'autres deviennent à la lumière plus jaunes, plus rouges, plus bleues.

La solubilité des colorants est une qualité prépondérante dans certains cas : elle est pour le vert acide,

1 couleur, 10 eau; pour la carmoisine, 1/15, pour le jaune métanile 1/20, pour le rouge solide A, 1/50, etc. Les colorants à l'alcool ne peuvent être coupés qu'à l'alcool.

Au point de vue de la solidité aux acides, on citera : tartrazine, jaune naphtol, orangé II, rouge solide A, azorouge, violet acide, bleu patenté, bleu brillant foulon, vert acide, nigrosine, etc. R.

FIBRES TEXTILES

SOIE ARTIFICIELLE (Progrès de l'industrie de la), par MM. **W. DREAPER** et **J. DAVIS** (*J. Soc. Dyers and Colour.*, 1908, p. 295).

La production mondiale annuelle en soie artificielle peut être estimée actuellement à 5.000 tonnes ou, par jour, à 14 tonnes, tandis qu'elle n'était à la fin de 1906 que de 8 tonnes par jour. Deux nouvelles Sociétés ont été fondées en Angleterre, celle de Thiele et celle du Glanzstoff. La production anglaise est évaluée à 13.000 livres par semaine ou à 270 tonnes par an. Aucune de ces deux fabriques n'emploie le coton poudre ni ses dissolvants, éther, alcool, acétone.

Autant qu'on peut le savoir, on n'a pas trouvé de nouveau dissolvant pour la cellulose, capable de donner de bons résultats pour la fabrication des fils.

Les énormes profits réalisés par les Société du continent et qu'un des auteurs avait exposés, ont été depuis dépassés, malgré la baisse des prix. Par exemple en avril 1908, la principale Société belge, celle de Tubize, annonçait un bénéfice de 1.950.000 francs pour un capital de 1.300.000 francs, et des commandes pour 600.000 kilogrammes ; la principale affaire allemande donne 40 p. 100 de dividende, au lieu de 35 l'an dernier.

Les derniers renseignements obtenus indiquent que les bénéfices sur la soie à la nitrocellulose sont en décroissance, tandis que ceux des Sociétés qui emploient d'autres procédés, ont augmenté considérablement. Il y a là l'indication que, malgré son degré de brillant extraordinaire, ce produit tend lentement, mais sûrement, à être remplacé sur le marché par les produits fabriqués directement avec le coton. Il ne semble pas que le procédé à l'acétate de cellulose ait été perfectionné et donne lieu à une production industrielle. Un des plus grands défauts qu'on reproche à ce produit est la tendance à cristalliser de la matière première, ce qui rend les fils cassants. Il faudrait aussi lui trouver d'autres dissolvants que le chloroforme.

Des progrès sérieux ont été réalisés à la Société de la Viscose, à Coventry, et le produit trouve des débouchés dans le Lancashire et autres lieux. Il est livré au taux de 120 deniers et au-dessus et les difficultés provenant du jaunissage du fil avec le temps ont été surmontées. On projette d'augmenter la production.

Il est plus que probable que les récentes modifications, très discutées, de la loi des brevets permettront l'exploitation de divers brevets, qui dans la majorité des cas avaient atteint la limite de trois années.

On constate que, dans ces dernières années, il y a eu un accroissement continu de l'industrie de la soie artificielle, spécialement pour les fils de 120 deniers et au-dessus, et que la production de fils au dessous de 30 deniers par le procédé de Thiele et peut-être aussi d'autres procédés est acquise industriellement.

La diminution d'élasticité et de résistance à la rupture à l'état mouillé a été combattue avec un certain succès dans ces dernières années : au point de vue du brillant, les fils sont plus beaux que jamais.

R.

SOIE ARTIFICIELLE (la) en 1907 (*Zeits. angew. Chemie*, 1908, p. 2338).

Par suite de nombreux perfectionnements, qui ont été introduits sans relâche dans l'industrie de la soie artificielle, et qui ont porté surtout sur la solidité et la finesse des fils, son emploi s'est considérablement étendu. Étoffes pour cravates, tissage des rubans, étoffes pour meubles, tapis, etc., ont recours à la soie artificielle, et les ganses, tresses, dentelles, broderies, qui s'alimentaient déjà avec elle, ont vu les demandes toujours augmenter. La fabrication mondiale s'est accrue d'environ 600.000 kilogrammes depuis l'année 1906, sur une production d'environ 3.000 tonnes. L'Allemagne a employé environ 1.200.000 kilogrammes d'une valeur de 15 millions de marks, tandis que la production allemande montait à environ 950.000 kilokilogrammes. L'Allemagne a exporté environ 450.000 grammes et importé 675.000 kilogrammes, principalement de Suisse et de Belgique.

Au point de vue de l'approvisionnement du marché, on ne peut presque compter que sur les fabriques qui travaillent d'après le procédé Chardonnet et produisent 1.700.000 kilogrammes et celles qui font le glanzstoff, 1.125.000 kilogrammes. L'appoint est fabriqué d'après divers procédés, dont aucun n'a acquis jusqu'à présent d'importance, à l'exception du procédé à la viscose, qu'il semble être sorti de la période d'études. Dans la seconde moitié de l'année 1907, de grandes quantités de ce produit ont paru sur le marché et attiré l'attention.

Presque toutes les entreprises nouvelles, qui, excitées par les gros bénéfices des anciennes Sociétés, ont voulu tout de suite opérer en grand, ont appris à leurs dépens que leurs procédés n'étaient pas suffisamment étudiés, et ont épuisé en essais leurs ressources.

C'est ainsi que la fabrique Silkin à Pilsdorf, en Autriche, est en liquidation et que la fabrique Hanauer n'emploie plus que vingt ouvriers. Parmi les nouvelles usines fondées en 1907, on citera la United Cellulo Silk Spinners Co, au capital de 200.000 livres sterling, qui a acquis le brevet Linkmeyer-Thiele et la Société de Moscou pour la fabrication de la soie artificielle, au capital de 1.500.000 roubles, qui doit travailler d'après le procédé Chardonnet. En Allemagne se sont fondées la Deutsche kunst Seidefabrik à Harburg, au capital de 127.000 marks, et la Rheinische Kunst Seidefabrik à Cologne, au capital de 2 millions de marks. Ces deux fabriques ont l'intention de travailler avec des procédés spéciaux.

R.

CELLULOSE et SOIE ARTIFICIELLE (Problèmes des industries de la), par M. **C. SCHWALBE** (*Z. angew. Chem.*, 1908, p. 2401).

Déjà au milieu du dix-huitième siècle, en présence du manque croissant de chiffons de lin et de coton qui étaient nécessaires pour la fabrication du papier, cherchait-on à y suppléer par l'emploi de succédanés. En 1765, à Ratisbonne, C. Schæffer essayait de faire du papier avec les nids de guêpes, la tourbe, la paille, le foin et même avec le bois. Vers le milieu du dix-neuvième siècle, les essais du tisserand Keller pour remplacer les chiffons par du bois taillé trouvèrent un terrain favorable. Il en fut de même des tentatives de Mellier et autres, qui s'adressèrent dans le même but à la paille. Peu après la cellulose de bois et de paille, venait la cellulose à la soude. On réussit en particulier à appliquer au bois le procédé de désagrégation de la paille par les alcalis et les terres alcalines. Mais bientôt,

après que le procédé de Houghton, venu d'Amérique, eut commencé à se répandre sur le continent, un concurrent au procédé alcalin se présenta sous les espèces d'un procédé acide, celui au sulfite. Les noms de Tilghman et de Ekman sont liés à l'emploi du bisulfite de chaux ou de magnésie, procédé qui, longtemps pratiqué en secret ou tombé en oubli, reprit en Allemagne grâce à l'énergie et à la persévérance de Mitscherlich, devint pratique, et, avec le procédé analogue de Rittner-Kellner, en 25 ou 30 ans, la base d'une puissante industrie.

La production mondiale en cellulose est évaluée à 1.600.000 tonnes, d'une valeur de 320 millions de marks. Pour l'Allemagne, on peut admettre une production de 564.000 tonnes, valant 112 millions de marks, sur lesquels il ne revient qu'une modeste part à la cellulose à la soude, car le procédé au sulfite est de beaucoup plus répandu.

Malgré son prodigieux développement et les grands progrès qu'elle a faits, au point de vue des rendements et de la qualité, l'industrie de la cellulose repose encore sur des bases tout empiriques. La matière première, le bois, et la matière produite, la cellulose, ne nous sont presque pas connues, en tant que composés chimiques. L'industrie de la cellulose, avec les industries connexes de la ouate, du coton poudre et de la soie artificielle, est dans une situation analogue à celle du cuir, c'est-à-dire bien inférieure à celle de la grande industrie chimique et des matières colorantes, où la parfaite connaissance des matières premières et des produits intermédiaires a rendu possibles des progrès bien connus et un magnifique développement.

En considérant d'abord la question du bois désagrégé, dont en Allemagne la production annuelle est de 500.000 tonnes, d'une valeur de 50 millions de marks, il ne semble pas à première vue qu'elle comporte quelque problème chimique. Le bois écorcé est soumis à l'action des meules, soit perpendiculairement, soit longitudinalement à la fibre, dans un courant d'eau et râpé. La pâte est mise sur un épurateur, qui retient les éclats non broyés. On l'utilise pour la fabrication des cartons, et surtout, en y ajoutant assez peu de cellulose, pour les papiers de journaux.

Mais si l'on considère la nouvelle phase de cette industrie, le procédé de râpage à chaud, venu d'Amérique, il se présente un problème chimique, à savoir, comment l'action combinée d'une pression élevée et d'une température au moins égale à celle de l'ébullition de l'eau, améliore la production des fibres de la cellulose renfermée dans le bois. L'ébullition avec l'eau, même peu prolongée, semble dissoudre une partie du bois, de manière qu'on obtient une plus grande quantité de fibres plus longues et moins de déchet en fibres déchirées. Cette désagrégation chimique est bien plus considérable quand l'eau agit plus longtemps et que la pression de la vapeur est plus grande. En vaporisant le bois, comme on le fait pour la pâte de bois brune, la dissolution de certains éléments du bois permet d'obtenir une pâte très ferme, excellente pour la fabrication des cartons cuirs. Mais malheureusement dans ce procédé il se produit un commencement de carbonisation du bois. Suivant la température et la pression (4 atmosphères en moyenne), le bois se colore plus ou moins en brun. Peut-être se produit-il de l'humus. Comme le liquide renferme de la vanilline, des acides acétique, formique et oxalique, un phénomène d'oxydation ne semble pas invraisemblable. On a cherché à faire disparaître cette couleur brune par des procédés de blanchiment, mais en vain. On semble pourtant être arrivé à éviter la coloration, en éliminant l'agent oxydant autant que possible, c'est-à-dire en enlevant par le vide l'air des appareils et celui contenu dans les pores du bois, et en imprégnant le bois d'un réducteur, le sulfure de sodium.

Outre ce problème de la coloration, il s'en présente un autre, d'ordre technique, c'est l'utilisation de la lessive, qui renferme 10 p. 100 de la matière du bois : diverses questions scientifiques s'y rattachent. De quelles parties du bois proviennent les acides organiques : se produit-il une hydrolyse, qu'est-ce que le bois ? Et si, en dehors de la pâte de bois brune, on considère la pâte de bois blanche, comment se fait-il que les papiers qui renferment de celle-ci, jaunissent si vite. Sont-ce des traces de résines, qui, comme catalyseurs, agissent dans l'oxydation par l'air et la lumière ?

Comment doser la quantité de pâte de bois dans un mélange, renfermant d'autres fibres ? Cross et Bevan ont récemment trouvé une solution approchée du problème. La phloroglucine, en solution chlorhydrique, donne au bois une belle coloration pourpre, qu'on a longtemps employée pour l'estimation colorimétrique de la pâte de bois. Les savants anglais ont trouvé qu'en dehors de la réaction colorée, la pâte de bois absorbe une quantité considérable de phloroglucine, qui présente un rapport déterminé avec la quantité de pâte de bois en présence. Si l'on plonge la pâte à essayer dans une solution de phloroglucine de teneur connue, qu'on y laisse séjourner un temps déterminé, et qu'on évalue ensuite la concentration finale de la solution, on peut en déduire la teneur de la pâte de bois. De l'absorption en quantité modérée de la phloroglucine (6 à 7 p. 100) par la lignine chlorée, Cross et Bevan déduisent qu'il ne peut s'agir, comme groupes réagissants, que de groupes cétoniques et non de groupes aldéhydiques, car ceux-ci sont oxydés par l'action du chlore. On est d'accord pour admettre dans la lignine la présence d'un complexe aromatique. En chauffant la farine de bois avec l'eau sous pression, Czapek a obtenu un corps connu sous le nom d'*hadromal*, que Graefe a trouvé plus tard être un mélange de vanilline, de méthylfurfurol et de pyrocatéchine. De la teneur en métoxyle du bois, Graefe déduisit la quantité de vanilline, comme l'a montré Fromherz. Les récentes recherches de Klason rendent comme probable que l'alcool coniférylique et l'alcool oxyconiférylique composent la lignine, par suite de l'union, avec départ d'eau, de quatre noyaux de ce genre. Un pareil composé doit se rattacher aux hydrates de carbone et avoir un caractère glycosique. En fait, on peut extraire du bois avec l'eau, 10 à 12 p. 100 de gomme de bois et des hydrates de carbone; la teneur en lignine varie de 26 à 30 p. 100. Par contre, dans la lessive de sulfite et de cellulose on n'a trouvé que 1,4 p. 100 d'hydrates de carbone : il faut donc admettre une décomposition sous l'action de la température, de la pression et des réactifs. Quant à la question de savoir si on ne pourrait pas retirer la vanilline de l'eau du bois brun et des lessives de cellulose, la réponse est que la vanilline devrait être produite à un prix inférieur à 40 marks le kilo, prix peu rémunérateur déjà.

Qu'arrivera-t-il avec les quantités énormes de matières organiques dissoutes dans l'eau, quand les rivières n'en voudront plus, ou quand, ce qui revient au même pour l'industrie, une loi sur les cours d'eau s'opposera à leur contamination. Pour une production de 564.000 tonnes de cellulose, on peut compter une perte à peu près égale de matières organiques dissoutes dans l'eau. On a essayé à Langen (Hesse) de

chauffer les lessives avec des acides et de la formaldéhyde, et de précipiter une matière plastique des lessives de sulfite-cellulose. A Walsum on évapore les lessives presque à siccité : les frais d'évaporation risquent fort de faire disparaître tout bénéfice.

Avec le procédé de cellulose à la soude, le même inconvénient n'existe pas. On les brûle pour en retirer l'alcali : les substances organiques de la lessive servent dans une certaine mesure comme charbon pour la régénération. Mais la fabrication de la cellulose à la soude a le grave inconvénient de donner lieu, lors de la régénération des lessives, à un dégagement d'odeurs épouvantables. Cet inconvénient, joint au rendement inférieur en cellulose, ont amené en Allemagne un recul considérable dans l'emploi de ce procédé. Dans les pays scandinaves, la loi a même proscrit complètement le dégagement des odeurs dues à cette fabrication.

Mais d'autres problèmes techniques se posent encore. La cellulose, obtenue par les procédés alcalin ou acide, doit être blanchie. Il ne s'agit pas seulement de faire disparaître la coloration peu intense de la cellulose au sulfite, mais de compléter la désagrégation, comme cela résulte de la grande perte en poids, qui est de 4 à 10 p. 100 pour la cellulose au sulfite. Avec la cellulose à la soude, la coloration est aussi plus intense et plus difficile à faire disparaître.

On ne sait rien sur la nature de cette couleur, problème qui n'est pas résolu non plus pour l'industrie du coton, car la matière colorante du coton écru, qui agit aussi vraisemblablement comme mordant, est peu connue. On a dit que le blanchiment doit compléter le traitement par la lessive et on peut se demander pourquoi on n'achève pas le traitement complet dans cette opération. L'expérience a montré qu'une ébullition trop prolongée diminue fortement la quantité et la qualité de la cellulose. Nous devons considérer l'action de l'ébullition comme une sorte d'hydrolyse, et plus elle est poussée loin, plus la cellulose en pâtit.

Dans le procédé de la cellulose à la soude, on peut admettre qu'après la dissolution de la combinaison, du genre éther, de la cellulose et de la lignine, celle-ci se trouve transformée par l'alcali en acide lignique, car Lange, en traitant le bois par fusion avec les alcalis, a obtenu, à côté de la cellulose, certains acides ligniques. Pour le procédé au sulfite, on a le choix entre diverses hypothèses : le reste de l'acide sulfureux peut subir une double liaison, ou réagir avec les groupes aldéhydiques, ou bien il se forme des éthers acides ou des acides sulfoniques.

Cette dernière hypothèse est la plus admissible : les travaux du laboratoire de Tollens ont établi l'existence d'un acide, lignine sulfonique, dans la lessive du procédé au sulfite. Le groupe sulfo a pu, quoique difficilement, être éliminé par les alcalis, et on a obtenu un acide lignique, identique avec celui du procédé à la soude.

Tout ce qui précède se rapporte à la lignine. Que se passe-t-il avec la cellulose ? S'agit-il d'une cellulose unique, qu'on peut isoler si l'ébullition n'est pas poussée trop loin, ou certaines parties peu résistantes de la cellulose entrent-elles en dissolution. C'est certainement le cas avec le procédé à la soude. Le produit final, même après blanchiment, ne semble en tout cas pas être identique avec la cellulose du coton : contrairement à celle-ci, elle réagit avec la phénylhydrazine et donne du furfurol par distillation avec l'acide chlorhydrique. Est-ce que ces réactions sont dues à un mélange de diverses celluloses, ou à une cellulose unique, ou sont-elles dues à des impuretés difficilement éliminables ? Et que reste-t-il, quand celles-ci sont éliminées. Il se présente donc tout un ensemble de questions, qui attendent leur solution de recherches expérimentales. Il faudrait par la voie chimique établir des différences plus nettes entre ces diverses sortes de celluloses, mal caractérisées jusqu'à présent par leurs propriétés physiques.

Il existe diverses sortes distinctes de celluloses, obtenues d'une part au moyen d'une ébullition prolongée, d'après Mitscherlich, et d'autre part au moyen d'une ébullition rapide, d'après Ritter-Kellner. Est-ce que ces différents hydrates sont ceux d'une même et unique cellulose, comme on l'a observé pour la cellulose du coton ? Encore des questions qui restent ouvertes. Une seule, relative à ces hydrates, a été résolue. On sait maintenant que quand on moud à refus de la cellulose au sulfite, on obtient un produit vitreux, la pergamyne, qui ressemble extraordinairement au parchemin végétal, et non un hydrate de cellulose. La *pergamyne* est une cellulose moulue jusqu'à devenir gélatineuse, et qui se différencie de l'hydrate parchemin végétal par la manière de réagir avec l'iode et l'iodure de potassium : le dernier seul, qui est un hydrate de cellulose, devient bleu.

Jusqu'à présent on n'a parlé que du bois en général. Mais de nouveaux problèmes se posent, si l'on considère les diverses sortes de bois et les celluloses qui en dérivent, arbres à aiguilles, pins et sapins, arbres à feuilles et en particulier les peupliers, les bouleaux, les hêtres, etc. Les celluloses correspondantes demandent à être plus exactement caractérisées.

Mais le bois n'est pas la seule source de cellulose. Les plantes herbacées, blé et seigle, sparte et alfa en donnent aussi. La dernière peut, comme le chanvre, être désagrégée par fermentation. Mais on emploie aussi souvent le procédé à la soude, qui est usité exclusivement pour la paille. Si l'on emploie le procédé au sulfate de soude, au lieu de carbonate, on obtient environ 42 p. 100 d'une cellulose, que ses réactions rapprochent de l'oxycellulose, mais qui n'est pas encore connue d'une manière complète. Bien que moins résistante que la cellulose au sulfite, c'est une matière première estimée pour la fabrication du papier à écrire.

Le problème de l'utilisation des lessives est le même que pour le procédé de traitement du bois à la soude. C'est la question des odeurs dégagées dans la régénération des alcalis qui domine tout. Ces lessives renferment assurément des substances qui ont une valeur nutritive notable, et d'autres, qui ont les propriétés des colles ou des matières colorantes : ces corps mériteraient une étude scientifique plus approfondie.

L'immense développement de l'industrie de la pâte de bois et de la pâte de paille fait concevoir pour l'avenir la crainte qu'on ne vienne à manquer de matières premières. Déjà les fabriques allemandes emploient le bois des bords de la mer Blanche, et cette source finira par se tarir avec la destruction des forêts. En Allemagne même, on ne peut plus produire, tant s'en faut, la quantité de bois nécessaire à la fabrication de la cellulose. La quantité de paille disponible est aussi limitée. Les plantes indigènes, qui pourraient fournir de grandes quantités de cellulose, sont en quantité insuffisante. L'espoir de pouvoir employer la tourbe s'est évanoui. Il reste à la rigueur les joncs, mais seulement pour le pays voisin, l'Autriche-Hongrie. Dans le delta et les dépressions du Danube, une cellulose semblable à celle de la paille se préparerait facilement au moyen des joncs. L'industrie du papier en Allemagne tourne ses regards vers les colonies. Le bambou semble avoir le plus d'avenir dans ce sens : d'après des publications anglaises, dans la Birmanie seule, il existe, le long de

cours d'eau navigables, des forêts de bambous d'une superficie de 60.000 milles carrés. On peut compter qu'une surface de 16 milles carrés, avec la rapidité de pousse du bambou, suffit à fournir par semaine 100 tonnes de pâte à papier : la Birmanie, faible partie des Indes, suffirait à la demande mondiale en cellulose. Mais le besoin de bois n'est pas encore assez pressant pour engager de gros capitaux sous des climats meurtriers, avec de grosses difficultés de main-d'œuvre.

En Amérique, la situation est pour le moment encore meilleure. Sans compter qu'on peut encore y dévaster en grand les forêts, les semences de coton donnent de courtes fibres, environ 600.000 tonnes. On peut y ajouter 22 millions de tonnes de tiges de cotonnier, enfouies dans la terre, comme sans valeur, sans compter les tiges de maïs, de chanvre sauvage, de plantes de marais, de riz sauvage. L'Allemagne reçoit une certaine quantité de ces nouvelles sources américaines de fibres pour papier.

Une industrie des plus importantes, qui emploie la cellulose comme matière première, s'est fondée et développée dans ces dernières années, celle de la soie artificielle. La consommation mondiale en soie naturelle peut s'évaluer à 50 millions de kilogrammes, d'une valeur de 1.400 millions de marks. Il se fait déjà 5 millions de kilogrammes de soie artificielle, représentant une valeur de 80 millions de marks. Le premier procédé pour la fabrication de la soie artificielle consiste à nitrer la cellulose, à dissoudre la nitrocellulose dans un mélange d'alcool et d'éther et à filer cette dissolution. Un traitement par un réducteur, le sulfhydrate de calcium, enlève aux fils leur inflammabilité. Bientôt apparaissait un second procédé, consistant à dissoudre la cellulose dans la liqueur cuprammonique et à filer cette dissolution dans un liquide acide ou alcalin, pour coaguler les fils. Un troisième procédé met en œuvre la viscose, mais il est difficile à appliquer. Un quatrième procédé, différent des autres qui régénèrent la cellulose, donne un fil d'acétate de cellulose, éther insoluble dans l'eau et par conséquent résistant à l'eau, tandis que les fils obtenus par les trois premiers procédés, déjà moins solides que les fils de soie naturelle, perdent beaucoup de leur résistance, quand ils sont mouillés. Par contre, la teinture de la soie à l'acétate de cellulose, à cause de son imperméabilité à l'eau, présentait des difficultés, mais celles-ci ont été surmontées, par l'emploi d'un dissolvant approprié. Même chose est arrivée pour la préparation même de l'acétate de cellulose. L'emploi de l'anhydride acétique avec un peu d'acide sulfurique a pour suite une faible stabilité des solutions, et produit une tendance à la rupture des fils ou des pellicules. D'après un brevet récent de Knoll et Cie, Knœvenagel, en remplaçant l'acide sulfurique par l'acide benzène sulfinique et en ajoutant des sels neutres ou à réaction alcaline, est arrivé à entraver l'hydrolyse nuisible, ainsi que la destruction de la molécule de cellulose, et à empêcher les propriétés physiques du produit de s'altérer.

Un autre problème s'était aussi posé, celui du dissolvant. L'acétone et l'éther acétique remplacent maintenant le chloroforme, l'acide acétique, etc., dont l'usage rendait fort difficile l'emploi de l'acétate de cellulose. La maison Knoll prépare, sous le nom de *cellite*, un acétate de cellulose, qui résoudrait le problème des pellicules non inflammables pour cinématographes.

Dans les procédés Chardonnet, dans ceux du Glanzstoff et de la viscose, la molécule de la cellulose n'est pas régénérée intacte, mais à l'état d'hydrate. Ce serait cette hydratation qui produirait le peu de solidité de ces soies artificielles, à l'état mouillé. Eschalier a trouvé qu'un traitement de la viscose par la formaldéhyde en milieu acide remédie à cet inconvénient, en reconstituant la molécule désagrégée. Reste à savoir si l'élasticité du fil ne perd pas, quand la solidité augmente. Donner ces deux qualités à la fois aux soies artificielles est un des problèmes les plus importants de cette industrie.

Un travail récent de Knecht sur le coton mercerisé montre combien les circonstances dans lesquelles on opère agissent sur les hydrates de cellulose. Si après le mercerisage on ne sèche pas, si l'on sèche à la température ordinaire ou à 100°, les résultats sont différents. Berl a montré de son côté que le coton chauffé à haute température dans des gaz inertes subit une polymérisation, qui influe d'une manière favorable sur les propriétés des nitrocelluloses, préparées avec un coton ainsi traité.

D'après tous ces faits on voit que, malgré de nombreuses observations, la ou les celluloses sont mal connues au point de vue chimique. On ne connaît la constitution ni du coton, ni de ses dérivés, hydrates de cellulose, hydrocelluloses, oxycelluloses. Il ne faut pas songer pour le moment à la synthèse de la cellulose, mais ses produits de décomposition donnent des clartés dans le domaine des possibilités immédiates. Les hydrates de cellulose sont superficiellement connus, les hydrocelluloses le sont un peu mieux. Grâce à Tollens, nous savons que celles-ci, ainsi que les oxycelluloses, chauffées avec un lait de chaux, donnent les acides dioxybutyrique et isosaccharinique : on connaît la formation du sucre par l'hydrolyse acide et un corps intermédiaire, obtenu de la même manière, la cellobiose.

R.

VARIA

BENZINE et BENZOL par M. **H. SCHELENZ** (*Z. angew. Chem.*, 1908, p. 2577).

L'auteur rappelle que Faraday, chargé en 1825 d'étudier le gaz d'éclairage de Berlin, qui n'était pas comme aujourd'hui envoyé de l'usine dans les maisons par des tuyaux, mais y était transporté comprimé dans des cylindres de cuivre, y découvrit le *benzol*. L'auteur, en s'appuyant sur des publications de 1783 et 1784, qui traitent de la distillation de la houille, prétend que le benzol et même le nitrobenzol, avaient été isolés 60 ans avant Mitscherlich. Faraday étudia le corps qu'il avait découvert et lui donna le nom de *bicarburetted hydrogen*, avec la formule $C^{12}H^{6}$.

Mais il était réservé à Mitscherlich de baptiser le corps, qui n'avait jusque-là présenté qu'un intérêt scientifique. En 1833, il trouva que, par la distillation de l'acide benzoïque avec un excès de chaux, le même corps se forme :

$$C^{12}H^{6}O^{4} + 2\ CaO = C^{12}H^{6} + 2.CaOCO^{2}.$$

Comme il ressemblait à la benzoïne, il lui donna le nom de *benzine*. Faraday ne pouvait être chaud partisan de ce vocable, dont la terminaison était la même que celle des alcaloïdes. Il préféra celui de benzol, que Liebig adopta en 1834. Fehling, en 1858, emploie les termes de benzol, benzine, hydrure de phényle ; Girardin, dans ses *Leçons de chimie élémentaire* (1861), ceux de benzène, phène et hydrure de phényle. Il s'agissait du reste, dans tous ces cas, du produit que Mansfield apprit à préparer, en 1848, par la distillation de la houille. On ne parle que peu encore du pétrole (naphte).

En 1861 on recommande le benzol, provenant de la

distillation de la houille, en mélange avec la magnésie, pour enlever les taches. Deux ans plus tôt, Drake, près de Titusville en Pensylvanie, avait foré le premier puits de pétrole. Ce nouveau corps fit rapidement son tour du monde, vendu comme huile de graissage (globe vulcanole, etc.), pour la fabrication des bougies (paraffine), pour onguents (vaseline) et enfin les portions les plus légères pour l'éclairage (kerosène, photogène, etc.). La Pharmacopée prussienne de 1863 l'enregistre sous le nom de Ol. Petrae, pour tous les usages externes et internes : comme l'ancien naphte il est employé contre les vers intestinaux et les maladies de peau.

Les journaux fourmillent d'articles sur le pétrole, le naphte, la benzine de pétrole, éther de pétrole. Des accidents s'étant produits par suite de l'inflammabilité du produit, dès 1866 H. Hager recommande un essai d'inflammabilité. Dès 1868 Broenner vend sous le nom d'eau à détacher (Fleckwasser) un produit de la distillation du pétrole, à point d'ébullition peu élevé. En 1872, la Pharmacopée allemande reconnaît l'éther de pétrole de densité 0,76.

Ce qui montre qu'il n'était pas de toute évidence que la benzine de la houille et celle du pétrole fussent des produits différents, c'est par exemple la publication que fait Heeren, en 1877, relativement à cette différence. Outre l'éther de pétrole, il mentionne le naphte, la gazoline, la ligroline. En 1880, Hager recommande de caractériser les produits de la distillation de la houille et du pétrole par leur provenance et de les appeler Benzin Petrolei et e ligno fossili. Le commerce livre comme Benzol purissimum le produit provenant de l'acide benzoïque (puis le benzol de la houille et du charbon brun).

En 1881, diverses méthodes sont indiquées pour l'essai d'inflammabilité et celle d'Abel est adoptée officiellement.

Enfin, en 1882, le *Deutsche Arzneibuch* (Codex allemand) adopte les noms de Benzinum petrolei et Benzol (produit de Faraday-Mitscherlich-Mansfield) et, grâce à la prépondérance de la chimie allemande, ces noms sont adoptés dans tout l'univers (1). L'excellente *Pharmacopoeia of the United States* s'est ralliée à ces dénominations. Comme synonyme de Benzol, on emploie aussi le mot *Benzène*.

En 1887, l'Association américaine pour l'avancement des Sciences a émis les résolutions suivantes, qui n'engagent pas, du reste, le monde scientifique : La terminaison *ine* ne s'applique qu'aux alcaloïdes ; pour les corps neutres comme la benzine la terminaison *e* doit disparaître. La terminaison *ol* doit caractériser les alcools : la terminaison *ène* doit être la marque caractéristique d'autres corps (benzol). D'après cela, la glycérine et le benzol devraient s'appeler plutôt glycérol et benzène. Les deux noms sont admis dans la Pharmacopée, en tant que synonymes.

Pour la France, dans le *Cours de chimie organique* de Gautier et de Delépine, 1906, on lit Benzène (benzine ou benzol), éther de pétrole et essence de pétrole (ligroïne du commerce). En Angleterre, on est hésitant : la Pharmacopée emploie le mot benzol, mais en général benzine est préféré pour le produit de la distillation du pétrole. R.

(1) *C'est peut-être un peu exagéré : Dans cette* Revue *nous écrivons toujours* benzène, *naphtalène, d'après la nomenclature préconisée par la commission internationale de la nomenclature chimique.* L. L.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES

1° ORGANIQUES. — **Procédé pour l'obtention des phénoxydialkylaminopropanols et leurs dérivés acidylés** [*Les Etablis. Poulenc et E. Fourneau*] (B. F. 395470, 28 déc. 1907-2 mars 1909).

On traite par les amines secondaires (diméthylaminodiéthylamine-pipéridine, etc., l'éther phénylglycidique ou le phénoxychloropropanol, puis on éthérifie la fonction alcoolique des aminoalcools obtenus et remplace l'hydrogène de la fonction alcool, par des restes d'acide.

Procédé pour la production d'esters de l'acide anhydrométhylène citrique [*Bayer*] (B. F. 395447, 17 oct. 1908-27 février 1909.)

On chauffe à reflux, plusieurs heures, un mélange de 10 parties anhydrométhylène citrique, 40 parties alcool éthylique et 2 parties 15 acide sulfurique. On dilue avec de l'eau, et fait cristalliser l'ester diéthylique, dans le benzène.

Procédé pour la fabrication de produits de condensation de phénols et d'aldéhydes formique, ressemblant à des résines [*Knoll et Cie*] (B. F. 395657, 2 janvier 1908-13 mars 1909).

On chauffe un phénol avec de l'aldéhyde formique en présence de sels neutres acides ou alcalins.

TANNINS. — **Extraits de tannins organiques décolorés et procédé pour leur obtention** [*B.-E.-W. Tillberg*] (B. F. 395499, 20 octobre 1908-2 mars 1909).

On additionne l'extrait de tannin organique de lait de préférence écrémé ou de petit lait et on chauffe à 70° C. La coagulation de la caséine et de l'albumine, dit le brevet, entraîne les matières colorantes dans un précipité, que l'on sépare par filtration ou décantation.

RÉDUCTION ET OXYDATION. — **Procédé pour les réductions et oxydations de produits organiques par l'électrolyse** [*H. Chaumat*] (1re add. 9894, du 19 déc. 1907-25 fév. 1909, au B. F. 393561).

Extension du procédé du brevet principal, à la réduction du bisulfite de soude en vue de préparer l'hydrosulfite.

2e add. 9923 du 28 déc. 1907-6 mars 1909.

Application du procédé à la réduction des couleurs dites d'indanthrène en vue de leur application aux fibres végétales et même aux fibres animales, la quantité d'alcali nécessaire pouvant être réduite suffisamment pour ne pas les altérer.

Procédé pour oxyder des composés organiques [*A. Shukoff*] (B. F. 395662, du 4 juin 1908-13 mars 1909).

Les aldéhydes et cétones forment, avec l'acide azotique (49°B.) des nitrates bien définis, qui permettent d'oxyder facilement et régulièrement les matières organiques.

L'anthracène (175 p.) et l'azotate de benzaldéhyde (350 p.), chauffés modérément, fournissent l'anthraquinone, la benzaldéhyde est régénérée.

L'isoborneol et l'azotate de camphre donnent du camphre.

2° MINÉRAUX. — **Production d'hydrosulfites exempts d'eau et parfaitement stables** [*Badische*] (2e add. 9860, du 28 sept. 1908-25 février 1909, au B. F. 354273).

On évapore l'hydrosulfite hydraté dans un courant de gaz ammoniac, de préférence sous pression modérément réduite. L'hydrosulfite anhydre se forme facilement dans ces conditions.

Préparation d'hydrosulfites en solution et à l'état solide [*Badische*] (2e add. 9874, du 28 sept 1908 25 février 1909, au B. F. 293192).

On sature de gaz ammoniac, en refroidissant, une solution aqueuse d'hydrosulfite de soude à environ 30 p. 100. L'hydrosulfite de soude cristallisé, on l'essore et la pâte humide obtenue est utilisée directement; elle se conserve.

MATIÈRES COLORANTES

Procédé pour la production de l'alizarine [*Bayer*] (B. F. 395137, du 10 oct. 1908-11 fév. 1909).

Action sur l'anthraquinone de lessives de soude d'une concentration supérieure à 50 p. 100 d'alcali, en présence d'un réducteur (sulfite) (1.200 kilogr., mélange de soude et de potasse à 80 p. 100, sont fondus dans une chaudière avec 100 kilogr. sulfite de soude, on y ajoute peu à peu 200 kilogr. d'anthraquinone. On chauffe à 200° C., jusqu'à ce que l'alizarine formée n'augmente plus. On coule dans l'eau, fait passer un courant d'air et filtre. En acidulant, l'alizarine se dépose. Le brevet français 344680 [*Badische*] (voir *R. G. M. C.*, 1905, t. IX, p. 54) a déjà mentionné la préparation de l'alizarine par l'action d'un alcali sur l'anthraquinone, mais en présence d'un oxydant.

FIBRES TEXTILES

SOIES ARTIFICIELLES. — **Procédé d'obtention de fils de soie artificielle, brillants et simples, en partant des collodions à l'acétone ordinaire ou autres** [*Boullier et Lafais*] (B. F. 392442, 11 juillet-26 novembre 1908).

Lorsqu'on emploie l'acétone comme solvant de la nitrocellulose, la température moyenne de filage la plus favorable pour obtenir des fils brillants et souples paraît être environ 40° C.; suivant l'état hygrométrique de l'air, cette température peut être élevée ou abaissée de quelques degrés. Lorsque l'acétone est mélangée d'une faible proportion d'éther acétique (acétate d'éthyle), ce qui a pour résultat d'augmenter la solidité du fil, il y a lieu d'élever légèrement la température du filage, et, d'une façon générale, cette dernière doit être élevée en raison inverse de la tension de vapeur du solvant employé.

La présente invention a pour objet de prévoir, pour l'obtention de cette température convenable au filage, l'application d'une source de chaleur locale, agissant par rayonnement sur le fil, à sa sortie de la filière, et destinée à maintenir au degré convenable seulement la température du milieu qui environne le fil, sans influencer celle du reste de l'enceinte où se trouve l'appareil à filer.

Comme le montre le dessin, ce résultat peut être obtenu en disposant sur la face du métier et en arrière des filières un radiateur chauffé d'une manière quelconque (vapeur, air chaud, courant électrique, etc.) et convenablement agencé pour déterminer sur tout le parcours des fils, depuis leur sortie des filières jusqu'à leur enroulement aux bobines, la température ambiante nécessaire pour permettre le filage des collodions.

Ce radiateur, dans l'exemple représenté, est formé de tubes de vapeur *a*, disposés sur une plaque-support *b*, fixée de toute manière convenable au bâti du métier et disposée parallèlement à l'axe des filières.

A l'effet d'éviter toute déperdition de chaleur, la plaque-support *b* est de préférence en matière mauvaise conductrice de la chaleur, en bois par exemple; elle est, en outre, ainsi que les tubes *a*, enduite de noir de fumée ou de blanc de céruse ou de tout autre corps mat ayant la propriété d'augmenter le pouvoir émissif du radiateur.

STHÉNOSAGE. — **Procédé de renforcement des corps cellulosiques et albuminoïdes** [*X. Eschalier*] (2me add. 9904, du 7 oct. 1908-6 mars 1909, au B. F. 374724.)

Les fils de cellulose, soies artificielles complètement faits ou en cours de fabrication, c'est-à-dire avant la dessiccation finale, sont imprégnés d'un bain acide, par exemple d'une solution d'acide lactique et d'alun dosée de façon à laisser sur le fil environ 5 à 6 p. 100 de son poids d'acide et autant d'alun. En cet état, les fils, encore mouillés, ou partiellement séchés, ou même tout à fait secs, sont placés dans un récipient clos, en présence d'un agent de déshydratation tel que l'acide sulfurique, ce récipient étant chauffé vers 50° à 60° C. Par une ouverture pratiquée dans la paroi du récipient, des vapeurs de formaldéhyde aqueuse ou anhydre sont injectées dans le récipient dans la proportion de 10 à 25 parties de solution de formaldéhyde à 40 p. 100 pour 100 parties de fil, ou de la quantité correspondante de formaldéhyde anhydre. L'ouverture est ensuite fermée et le chauffage prolongé pendant cinq à six heures. Le fil est enfin lavé à fond et séché.

3me addition 9905 octobre 1908-6 mars, 1909.

Les cellulosee, dites « sthénosées », en particulier les soies artificielles qui ont subi les opérations de renforcement faisant l'objet du brevet français n° 374 724, se comportent comme les celluloses en général sous l'action des colorants, avec cette différence toutefois que l'affinité des fils renforcés par les matières colorantes est diminuée ou ralentie du fait des opérations de renforcement.

Suivant la présente addition, on obtient une augmentation d'affinité par le traitement suivant.

Après les opérations de renforcement et de lavage, les fils sont mis en digestion, à froid ou à chaud, dans des lessives de soude caustique ou de potasse caustique, que l'on peut additionner d'un oxydant, par exemple un hypochlorite, en vue d'un effet plus complet.

Les lessives caustiques peuvent être employées à des degrés de concentration très divers, depuis une teneur de 1 p. 100 jusqu'à une teneur de 30 ou 35 p. 100 d'hydrate alcalin; la durée d'action doit être d'autant plus courte que la concentration est plus grande; quelques minutes suffisent dans le cas de lessives concentrées, tandis qu'il faut une durée plus grande, pouvant être portée à plusieurs heures, dans le cas de lessives faibles.

Il y a avantage à employer des lessives faibles, qui ne changent pas la longueur des fils de préférence aux

lessives fortes, qui raccourcissent les fils et, par suite, nécessitent des opérations sous tension, lorsqu'on tient à ce que le titre ne soit pas changé.

De plus, les lessives fortes diminuent un peu, sans toutefois l'annuler, le renforcement produit par les opérations principales, tandis que les lessives faibles ne diminuent ce renforcement en aucune façon.

Le degré de concentration des oxydants, particulièrement des hypochlorites, doit être maintenu dans les limites pratiquement usitées dans les opérations de blanchiment des fibres végétales.

Procédé de traitement des fils artificiels obtenus au moyen de dissolution de cellulose ou autres matières analogues dans une solution ammoniacale d'un sel ou oxyde métallique [*P. Follet et G. Ditzler*] (B. F. 395223, du 13 oct. 1908-16 février 1909).

Le fil sort de la filière, dans un bain coagulant d'action moyenne (15 à 20 p. 100 d'acide), puis il passe sur des cylindres tournant dans des bains à action coagulante partielle et qui dans leur mouvement exercent sur le fil une tension variable avec l'angle formé par les différents cylindres. Cette tension produit une pression sur l'intérieur du fil non coagulé, ce liquide vient en contact avec l'enveloppe coagulée, la ramollit et permet ainsi l'étirage du fil par l'action des vitesses de rotation différentes des cylindres. La coagulation s'achève dans les différents bains précipitants dans lesquels plongent partiellement les cylindres.

Procédé de fabrication de compositions stables contenant de la cellulose [*C. A. L. Rouxeville*] (B. F. 393310, du 1er juin-19 décembre 1908).

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION, APPRÊTS

TEINTURE : 1° PROCÉDÉS. — **Débouillissage de tissus teints et imprimés à l'aide de colorants pour cuve** [*Badische*] (B. F. 392868, 31 juillet-8 décembre 1908).

Pour éviter que pendant le débouillissage de tissus teints avec des colorants à cuve, indigo, indanthrène, algol, etc., la couleur ne soit réduite par l'action de la colle et de la soude, on ajoute, au bain, des dérivés anthraquinoniques, des composés nitrés, etc.

Ex. : Au bain de débouillissage contenant 1.000 litres d'eau et 10 litres de soude caustique à 30° B., on ajoute 2 kilogrammes d'anthraquinone mono ou disulfonate de sodium, ou encore 2 kilogrammes de nitrobenzène sulfonate de sodium.

On chauffe 2 heures sous 1 kilogramme de pression ; les blancs du tissu restent intacts.

Procédé pour la teinture de fourrures, poils, plumes et d'articles semblables [*Meister*] (B. F. 392228, du 10 juillet-20 novembre 1908).

Les demandeurs ont trouvé que l'on peut produire sur des fourrures, poils, etc., mordancés ou non mordancés, des teintures précieuses du brun clair au brun foncé et d'une solidité remarquable, au moyen de solutions des ortho-diamines du benzène et du toluène.

Les teintures de chaque colorant appliqué diffèrent entre elles, correspondant à l'état mordancé ou non mordancé des fourrures ou des poils employés et à la manière de mordançage. Ainsi on obtient, par exemple, les nuances suivantes :

	AU MOYEN DE		
	1. 2-diamino-benzène.	2. 3-diamino-toluène.	3. 4-diamino-toluène.
Sans mordant.	Brun clair.	»	Brun clair.
Avec mordant de : bichromate de potasse et acide acétique.	Brun châtain.	Brun jaune.	Brun chocolat.
Avec mordant de : bichromate de potasse, cuivre et acide acétique.	Brun foncé.	Brun.	Brun foncé.
Avec mordant de : bichromate de potasse, fer et acide acétique.	Brun jaune.	»	Brun clair.
Avec mordant de : sulfate de cuivre et acide acétique.	Brun noirâtre.	Brun jaune.	Brun foncé.
Avec mordant de : sulfate de fer et acide acétique.	Brun jaunâtre.	Jaune brunâtre.	Brun.
Avec mordant de : sulfate de fer, cuivre et acide acétique.	Brun.	Brun jaunâtre.	Brun foncé.
Avec mordant de : sulfate de cuivre et ammoniaque.	Brun noirâtre.	Brun foncé.	Brun noirâtre.

On peut produire les teintures avantageusement en traitant pendant plusieurs heures les peaux mordancées ou non mordancées avec la solution aqueuse d'une des ortho-diamines du benzène et du toluène mentionnées ci-dessus, en y ajoutant une quantité correspondante de peroxyde d'hydrogène, après quoi les peaux sont rincées.

Les teintures ainsi obtenues se distinguent surtout par leur richesse et leur pureté remarquables, ainsi que par leur solidité excellente à la lumière.

Procédé de teinture [*Bayer*] (B. F. 395679, du 26 octobre 1908-13 mars 1909).

La présente invention concerne un procédé nouveau pour teindre la mi-laine, consistant à teindre en même temps la laine et le coton de la mi-laine sur bain acide avec des couleurs substantives pour coton n'ayant point de caractère basique et, en cas de besoin, sous addition de couleurs pour laine.

Ex. 1. — Garnir le bain (volume du bain par rapport au poids de la marchandise 20 : 1) avec 8 kilogrammes de noir pour mi-laine G. Entrer, à 50°, avec 100 kilogrammes d'étoffe mi-laine bien mouillé sous addition de 20 kilogrammes de sel de Glauber; ajouter, un quart d'heure après, 0 kgr 5 d'acide formique (1 : 10), pousser lentement au bouillon et faire bouillir 15-20 minutes en ajoutant, pendant ce temps 1 kilogramme d'acide formique (solution 1 : 10), échantillonner et, si la nuance sur laine est assez foncée, laisser quelque temps dans le bain qui se refroidit. Un noir corsé est ainsi obtenu et les deux fibres sont teintes à la même hauteur.

Ex. 2. — Pour 100 kilogrammes de marchandise, garnir le bain avec 4 kilogrammes d'orange chloromine G et teindre comme il est décrit ci-dessus sous addition de :

20 kilogrammes de sel de Glauber ;

3 kilogrammes d'acide acétique (ajoutés en deux fois) et de

1 kilogramme d'acide sulfurique.

Le colorant employé teint le coton plus intense que

la laine. Pour teindre les deux fibres à la même hauteur, on ajoute au bain une couleur pour laine, par exemple orange 2 B.

2° APPAREILS. — **Préparation de la cuve d'indigo employée en teinturerie** [*H. Chaumat* 11re add., 2459, du 29 août 1907-14 novembre 1908, au B. F. 379041) (1).

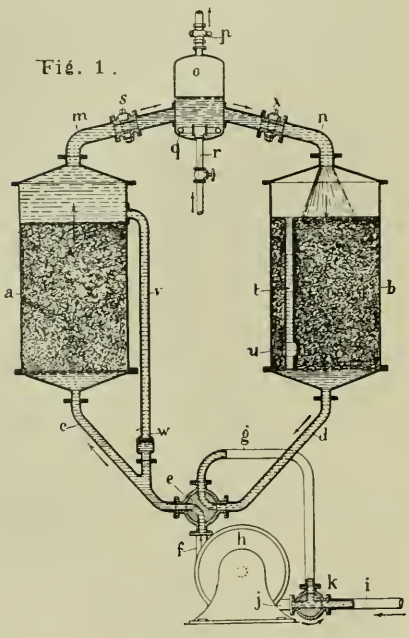
La présente addition a pour objet une cuve spéciale pour la teinture par l'indigo de la laine en bourre préalablement dégraissée ou de toute autre matière textile, brute ou filée, et même de tissus.

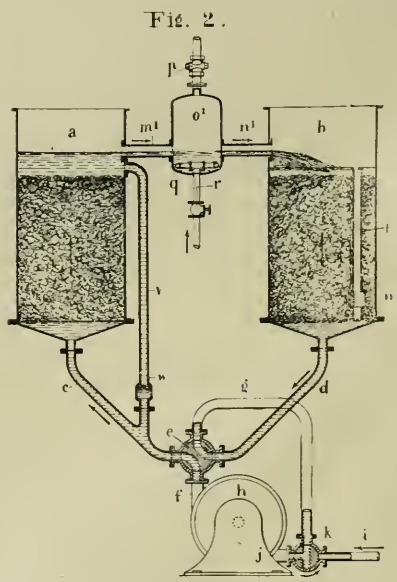
Cette cuve spéciale a été imaginée pour la mise en œuvre industrielle du procédé de préparation de la cuve d'indigo par voie électrolytique, procédé qui fait l'objet du brevet principal en date du 28 août 1906.

Ce procédé électrolytique permet de préparer très rapidement des solutions très concentrées d'indigo blanc.

Pour de multiples raisons, et en particulier pour des raisons d'ordre économique, il convient de séparer la préparation de ces dissolutions et la teinture proprement dite. La teinture se fera dans des cuves spéciales, comme celle décrite ci-après et la préparation des dissolutions très concentrées d'indigo blanc dans des bacs électrolytiques distincts. Les solutions d'indigo blanc obtenues seront mélangées, au moment de l'emploi, soit simplement avec de l'eau bouillie chaude, ou avec de l'eau chaude qu'on aura additionnée d'une quantité convenable de sulfites, bisulfites ou sulfures alcalins ou alcalino-terreux, de façon à priver cette eau de tout son oxygène dissous. Le liquide résultant du mélange servira directement à l'alimentation des cuves de teinture.

La cuve de teinture est, en principe, un récipient de métal cylindrique, fermé à sa partie supérieure par un





Appareil à teindre par circulation.
Fig. 1, schéma de l'appareil avec vases clos; fig. 2, schéma de l'appareil avec vases ouverts.

couvercle qui peut se rabattre et faire fermeture étanche. Dans cette cuve sont superposés des paniers à claire-voie, dans lesquels on dispose la laine ou les matières à teindre. On fait le vide dans ce récipient et on y introduit, par un tuyau d'aspiration, la dissolution étendue d'indigo blanc dont il vient d'être question. L'imprégnation des fibres textiles par la dissolution d'indigo blanc se fait ainsi dans le vide. On y gagne une imprégnation bien meilleure.

Après une durée de contact suffisante, la cuve est mise en communication avec l'atmosphère ; on l'ouvre, on retire les paniers et on soumet la laine, ou les matières teintes, à l'opération ordinaire dite du « dévердissage ».

Outre la meilleure imprégnation des tissus par la dissolution d'indigo blanc, la teinture dans le vide offre un avantage tout spécial, surtout au point de vue de la mise en œuvre du procédé électrolytique faisant l'objet du brevet principal.

(1) Pour le brevet principal, voir *R. G. M. C.*, t. XII, 1908, p. 30.

Procédé et appareil pour le traitement des matières textiles par circulation de fluides. *R. Weiss*] (B. F. 382357, du 16 juillet-25 nov. 1908).

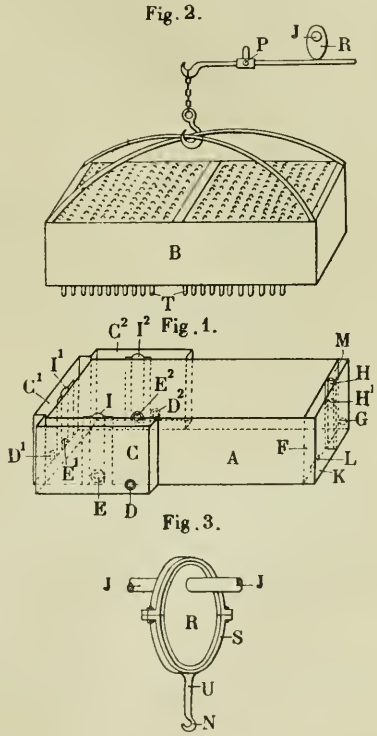
Après que les récipients *a*, *b* ont été chargés de la marchandise à traiter, il s'agit d'abord d'en expulser

l'air. Par le tuyau *i*, la pompe est alimentée du liquide à employer, qui, dans la position représentée du robinet à quatre voies *e*, passe de la pompe par des tuyaux *f*, *c* dans le récipient *a*, y traverse la marchandise et emplit le récipient en en refoulant l'air, lequel peut s'échapper par le robinet d'évacuation d'air *p*, qui a été ouvert. Le liquide se déverse finalement dans le récipient *b*. A ce moment, on interrompt l'alimentation de liquide par le tuyau *i*, en tournant le robinet à trois voies *k* dans le sens de la flèche. De cette façon, il n'a été introduit dans l'appareil qu'une quantité de liquide peu supérieure à celle correspondant au contenu à traiter de l'un des récipients, bien que l'appareil travaille avec deux récipients à marchandise. Par la rotation du robinet *k*, les tuyaux *g*, *d* sont mis en communication avec la tubulure *j* de la pompe, et il se produit une circulation de liquide, par aspiration ou par filtration, à travers la marchandise contenue dans le récipient *b*, pourvu que celle-ci soit suffisamment perméable. Si, au contraire, la marchandise oppose une certaine résistance au passage du liquide, celui-ci, amené par le tuyau *n* dans le récipient *b*, s'accumule sur la marchandise et s'écoule par le tuyau de trop-plein *t*, dont le clapet *u* est ouvert, pour se rendre immédiatement au tuyau *d* et à la pompe, de sorte que son alimentation constante est assurée malgré l'imperméabilité de la marchandise dans le récipient *b*. Après qu'on a ainsi effectué la circulation du liquide, on en produit le chauffage au moyen du serpentin à vapeur, *q*. Lorsque le liquide commence à bouillir, on ferme le robinet *s* dans le tuyau *m* et tourne le robinet à quatre voies *e* de 90° pour inverser le sens de circulation du liquide. Le récipient *a* se vide de liquide, tandis que le liquide monte dans le récipient *b*, y imprègne la marchandise en plein bain (le clapet *u* s'est fermé entre temps) et refoule en même temps l'air qui pourrait encore s'y trouver, par le robinet *p* à l'extérieur. Le liquide arrive finalement aux tuyaux, *n*, *m*, on ouvre de nouveau le robinet *s* et obtient ainsi de nouveau la même circulation de liquide que précédemment, mais en sens inverse. L'appareil est ainsi entièrement vide d'air. On continue le chauffage du liquide et on n'a alors plus qu'à tourner de temps en temps le robinet à quatre voies *e*, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, pour obtenir le mode opératoire décrit plus haut. En effet, dans une position de travail du robinet à quatre voies *e*, par exemple celle représentée, la marchandise dans le récipient *a* sera imprégnée en plein bain par le liquide refoulé par la pompe, alors qu'en même temps le liquide est soutiré de la partie inférieure du récipient *b* pour faire égoutter la marchandise contenue dans celui-ci, et que le liquide se déversant en haut dans le récipient *b* sur la marchandise passe, en cas de perméabilité suffisante de celle-ci, par effet de filtration par la marchandise de haut en bas, entraînant avec lui les impuretés dissoutes auparavant en plein bain, tandis que, pour le cas d'une perméabilité insuffisante de la marchandise entassée, ledit liquide s'accumulant sur celle-ci peut directement s'écouler par le tuyau de trop-plein *t* pour se rassembler dans la partie inférieure du récipient *b* et servir à l'alimentation de la pompe. Cette opération continue jusqu'à ce qu'on tourne le robinet *e* de 90°. Alors, les récipients *a*, *b* changent de rôle, car il se produit dans le récipient *b* l'imprégnation en plein bain de la marchandise égouttée, tandis que la marchandise du récipient *a* est traversée par filtration.

Il ressort de ce qui précède que, tout en travaillant simultanément avec deux récipients pleins de marchandise, leur traitement est assuré par une quantité de liquide notablement inférieure à celle qui serait nécessaire pour travailler isolément avec chaque récipient. En effet, avec cet appareil, il ne faut guère plus de liquide que la quantité correspondant au traitement de la marchandise dans un seul récipient, et c'est précisément cette condition qui permet d'obtenir le résultat supérieur suivant le travail décrit. Il en résulte une économie considérable de liquide entraînant une économie de vapeur et de combustible, et de drogues qui, réparties sur un volume de liquide moindre, sont plus concentrées, par suite mieux et plus rapidement utilisées.

Perfectionnements aux cuves à rincer les écheveaux de fil et les pièces de tissus après le blanchiment ou la teinture [*L. Wallays*] (B. F. 392128, du 8 juillet-18 novembre 1908).

La cuve (fig. 1) est formée par un bac parallélipipédique A; sur chacune des faces latérales, ainsi que sur le bout de la cuve A, entre ces deux faces, il est



Cuve à rincer.

Fig. 1, vue perspective de la cuve ; fig. 2. châssis chargé suspendu à un levier.

disposé des récipients extérieurs, ou poches d'admission d'eau, C, C¹, C², d'une hauteur légèrement supérieure à celle de la cuve A, de manière à ce que le trop-plein de liquide contenu dans les poches C, C¹, C² pénètre en nappes dans la cuve, par-dessus ses bords supérieurs. Sur le bout opposé de la cuve, il est prévu une poche de vidange K, dans laquelle le liquide pé-

nètre de bas en haut par une ouverture allongée, libre, L, prévue dans sa base, pour se dégager ensuite, par la vanne de trop-plein à fermeture coulissante H, dans une seconde poche M, communiquant par une décharge libre G, avec un dégagement libre quelconque (canalisation, égout ou autre similaire).

Pour permettre la vidange complète des poches à eau, il est prévu dans le bas des parois communes aux poches, C, C^1, C^2, et à la cuve A, des ouvertures de vidange E, E^1, E^2, fermées par des vannes coulissantes I, I^1, I^2, par lesquelles l'eau des poches peut s'écouler entièrement dans la cuve A, laquelle, à son tour, peut être vidée complètement par une ouverture à soupape F.

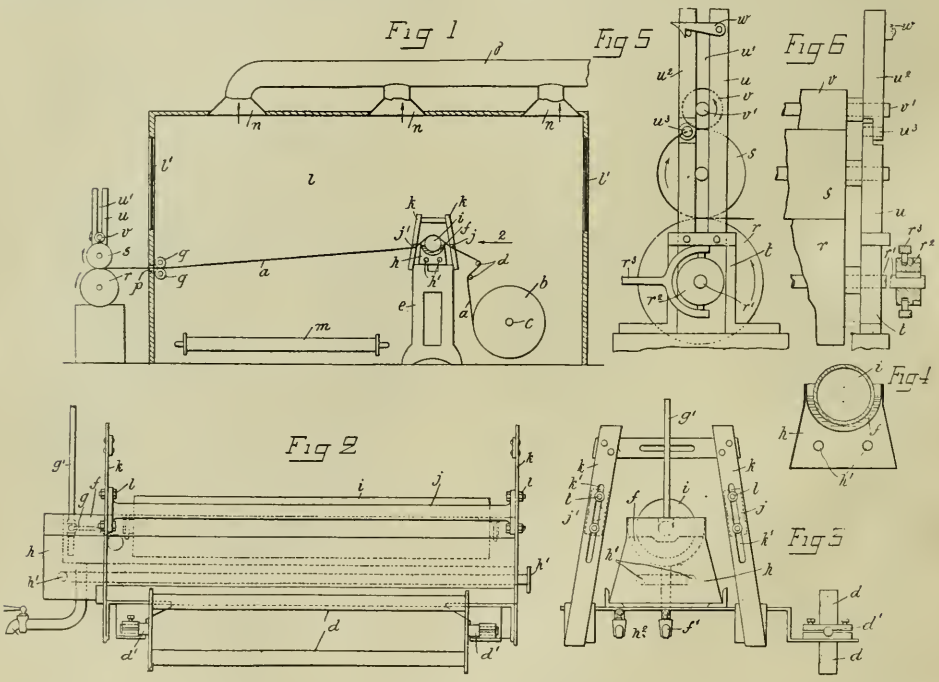
Le châssis est composé d'un cadre en bois B, supportant des traverses T, sur lesquelles on suspend, d'une manière appropriée, les écheveaux de fil ou le tissu. La construction de ce châssis peut être quelconque et ne fait pas partie intégrante de l'invention.

Le châssis B est suspendu, d'une manière quelconque convenable, à un crochet N, relié à un levier O, dont le bras le plus long, derrière le point d'appui P, est attaqué par une came excentrique R, calée sur un arbre J commandé en rotation par une force motrice quelconque.

Système d'appareil à teindre les tissus au large [*A. Duverger et A. Hermini*] (B. F. 392693, du 25 juillet-2 déc. 1908).

On prend d'une part :

25 kilogrammes de cire blanche de Java ;
20 kilogrammes d'huile de coton ;
15 kilogrammes de suif d'Australie.



Machine à imperméabiliser.
Fig. 1, schéma d'ensemble ; fig. 2, élévation latérale ; fig. 3, profil ; fig. 4, coupe transversale du rouleau et du récipient ; fig. 5, dispositif du tirage et du renvidage ; fig. 6, coloration partielle.

Saponifier ces ingrédients et obtenir 100 kilogrammes de savon.

D'autre part :

30 kilogrammes de glucose de Wilson ;
15 kilogrammes de soude ;
10 kilogrammes de farine de manioc ;
5 kilogrammes de chloride de zinc ;
40 litres d'eau,
et mélanger à froid.

Prendre 50 parties du premier mélange et 50 parties du second, les mettre dans un récipient chauffé au bain-marie, avec agitateur, porter la température à 80°, et continuer à ajouter pendant deux heures environ, pour laisser refroidir entre 45 et 50°, toujours en agitant. L'homogénéité étant obtenue, on mettra en fûts.

IMPERMÉABILISATION. — **Machine à imperméabiliser les tissus sur une face ou côté** *R. S. Mac. Elwee*] (B. F. 394204, du 11 sept. 1908-18 janv. 1909).

Dans la disposition représentée au dessin, le tissu *a*,

en quittant le rouleau *i*, traverse directement la chambre de séchage et vient sortir de celle-ci, par une ouverture ou fente latérale *p*, pour arriver au dispositif de tirage et de revidage situé de préférence en dehors de ladite chambre. Une paire de rouleaux-guides *q*, entre lesquels le tissu *a* passe, peuvent, si on le désire, être disposés, à l'intérieur de la chambre *l*, immédiatement devant l'ouverture *p*.

Le dispositif de tirage et de renvidage comporte essentiellement (fig. 1, 5 et 6) un tambour inférieur *r* et un lourd tambour supérieur *s*, entre lesquels le tissu vient passer et est pressé et tendu, à sa sortie de la chambre de séchage, par la fente *p*. Le tambour *r* tourne dans des paliers fixes *t* de la cage ou bâti *u*, et son arbre r^1 porte un organe d'embrayage r^2 que l'on peut actionner, au moyen du levier à fourchette r^3, pour l'amener en prise avec un organe d'embrayage coopérant (non représenté) qui peut être monté sur un arbre de transmission approprié, mis en mouvement par une force motrice quelconque convenable.

Le tambour *s*, dont l'arbre s^1 est guidé verticalement dans les glissières u^1 de la cage *u*, repose par son propre poids sur le tambour *r* en pressant ainsi, entre lui-même et ce dernier, le tissu imprégné, ou enduit, et séché, qui vient ensuite s'enrouler, après avoir fait un demi-tour autour du tambour *s*, sur le rouleau renvideur *v*, dont les tourillons v^1 sont guidés verticalement dans les glissières u^1 de la cage *u* et qui est mis en rotation par suite de son contact périphérique avec le tambour *s*.

Pour permettre d'enlever facilement le rouleau renvideur *v*, une fois plein, et de le remplacer par un vide, il est prévu, dans la partie des montants de la cage *u* qui constitue l'une des parois de chaque glissière u^1, une partie mobile u^2 montée à charnière en u^3 et normalement retenue en place par un loquet de fermeture *w*. En dégageant le loquet *w*, on peut rabattre avec la plus grande facilité la partie u^2 autour de sa charnière pour dégager, à volonté, les tourillons v^1 des glissières u^1.

Perfectionnements aux machines à teindre les tissus [*F. Schaw et The Whitefield velvet and cord dyeing Company Limited*] (B. F. 394382, 17 septembre 1908-21 janvier 1909).

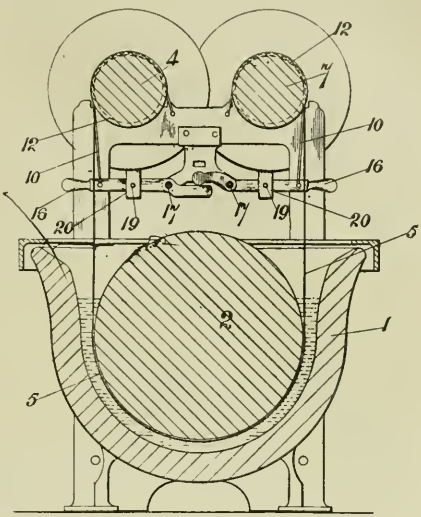
La machine employée est d'un type usuel et la cuve 1 peut être en métal, en porcelaine, ou en toute autre matière appropriée. Si cette cuve est cylindrique (fig. 1), le plongeur employé 2 est également de forme cylindrique et d'un diamètre seulement légèrement inférieur au diamètre intérieur de la cuve 1. Si, au contraire, celle-ci a un profil polygonal, le plongeur 2 affecte en coupe une forme correspondante. Dans ce cas, des cylindres conducteurs sont disposés le long de chaque arête du plongeur ou en tout autre point convenable, de manière à faciliter le passage de la pièce 5 qui subit l'opération.

Cette pièce 5 vient de l'un des cylindres 7 de la machine et passe sous le plongeur 2 qu'elle contourne pour remonter vers l'autre cylindre 4 de la manière ordinaire. Comme le cylindre plongeur 2 remplit presque complètement la cuve 1, il suffit d'employer une quantité de bain comparativement faible, par suite du volume déplacé par le plongeur 2 ; de plus, cette quantité réduite de bain se trouve étendue sur une surface relativement très grande, ce qui oblige la pièce 5 à une immersion plus longue, quoique la quantité de bain employée soit moins grande.

Les cylindres plongeurs 2 pourraient être cannelés le long de leur surface extérieure pour permettre au bain de mieux saturer la pièce 5 ; de plus, ces plongeurs peuvent être munis de dispositifs appropriés quelconques pour les soulever ou les abaisser, afin de les sortir de la cuve ou de les y rentrer lorsque cela est nécessaire.

L'invention concerne encore un dispositif perfectionné pour freiner les cylindres 4 et 7 ; ce dispositif comprend deux courroies de freinage 10-10 qui entourent des tambours de freins 12, fixés sur les arbres des cylindres 4

FIG. 1.



Machine à teindre au large. Coupe transversale.

et 7. Pour régler le frottement de ces courroies sur les deux tambours simultanément, aussi bien par un côté que par l'autre de la machine, on a disposé deux leviers de commande 16 pivotant autour des axes 17 et dont les extrémités intérieures sont engagées comme le montre le dessin. Une fois la position des leviers 16 réglée, on peut les fixer au moyen de goujons 19, qui les traversent en même temps que des consoles fixes, 20-20.

IMPRESSION. — **Procédé d'impression des colorants sulfurés à l'aide de rouleaux en cuivre ou en laiton** [*Stê pour l'industrie chimique*] (B. F. 393893, du 9 novembre 1907-8 janvier 1909).

Les solutions concentrées de sulfure de sodium, ainsi que les solutions alcalines ne noircissent pas le cuivre ; d'où le procédé suivant :

Ex. I : 10 parties de *pyrogène-cyanine L* sont chauffés pendant un quart d'heure avec 80 parties de sulfure de sodium cristallisé, 80 parties d'eau et 30 parties de british gum ; après refroidissement de la pâte, on imprime au moyen de rouleaux en laiton, on sèche bien la marchandise imprimée, on la vaporise pendant 2 à 3 minutes au Mather-Platt, rince et savonne.

Ex. II : 50 grammes de *jaune pyrogène OR* sont chauffés à l'ébullition avec 200 grammes d'une solution

de sulfure de sodium (1 partie de sulfure de sodium cristallisé et 1 partie d'eau), 700 grammes d'épaississant alcalin (200 grammes de british gum, 700 grammes de soude caustique à 40° B. et 100 grammes de kaolin) durant un quart d'heure en ayant soin d'agiter ; après, on y ajoute 50 grammes d'hydrosulfite de sodium à 80-85 p. 100, chauffe à nouveau pendant 5 minutes et laisse refroidir. La pâte peut être imprimée à l'aide de rouleaux en cuivre ou en laiton, sans que ces derniers noircissent. Il y a toutefois lieu de remarquer qu'après impression, avant rinçage du rouleau, ce dernier doit être couvert complètement de couleur. De plus, il est à recommander, notamment lors de l'emploi de rouleaux de cuivre, de laver le rouleau d'abord avec de la soude caustique étendue ou une solution de sulfure de sodium, alcaline, fortement caustique, avant de le rincer à l'eau.

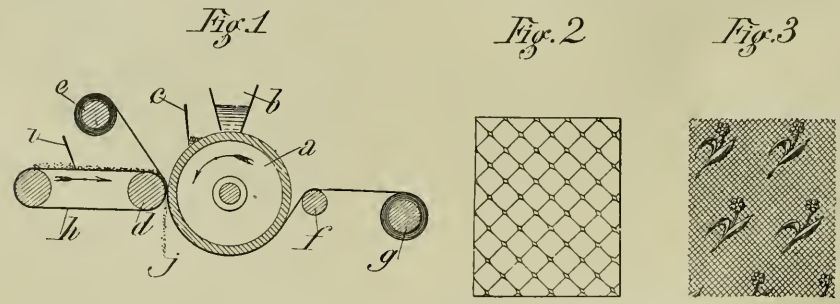
On sèche bien la marchandise imprimée et on la vaporise au Mather-Platt à 100° à 102° C. pendant 2 à 3 minutes ou on la rince et savonne.

Ex. III : 10 grammes de *noir pyrogène G*, 400 grammes d'une solution de sulfure de sodium (1 : 1), 420 grammes d'épaississant alcalin (composition comme dans l'exemple II) sont bouillis ensemble pendant un quart d'heure, on ajoute ensuite 80 grammes d'hydrosulfite, chauffe encore pendant 5 minutes et laisse refroidir. On imprime comme précédemment ; il y a toutefois à remarquer que, lors de l'impression de colorants sulfurés noirs, l'emploi des cylindres en laiton est à recommander.

Ex. IV : 50 grammes de *vert foncé pyrogène B*, 200 grammes d'une solution de sulfure de sodium (1 : 1) et 700 grammes d'épaississant alcalin sont chauffés à l'ébullition pendant un quart d'heure ; on ajoute ensuite 50 grammes d'hydrosulfite à 80 p. 100, chauffe encore pendant 5 minutes, laisse refroidir et imprime. La marchandise imprimée est bien séchée et lavée et savonnée sans vaporisage préalable.

Procédé de décoration des tissus [*M. Ratignier et H. Pervilhac et Cie*] (B. F. 393412, du 25 octobre-22 décembre 1908).

Le réseau ou les motifs ornementaux en soie artificielle sont obtenus au moyen d'un cylindre gravé *a* (fig. 1), sur lequel est placée une trémie *b*, distribuant dans les creux de la gravure le collodion ou composition analogue. Le cylindre tournant dans le sens de la flèche, un racloir *c*, placé à la suite de la tremie, enlève l'excédent de matière et ne laisse subsister que celle qui remplit la gravure. Le tissu à décorer *t* se déroule du rouleau *e*, et prend contact avec le cylindre *a* ; un peu au-dessous du racloir *c*, il est pressé contre ce cylindre par un contre-rouleau *d* et l'accompagne pendant environ un demi-tour ; il s'en sépare ensuite en passant sur le rouleau *f* et s'enroule sur le rouleau *g*.



Décoration des tissus. Fig. 1, application du procédé ; fig. 2 et 3, résultats obtenus.

Pendant son contact avec le cylindre *a*, le tissu s'empare de la composition existant dans la gravure. Cette composition, encore plastique au moment où elle rencontre le tissu, y adhère fortement grâce à la pression du rouleau *d*, puis se coagule assez rapidement pour pouvoir se détacher du cylindre et s'enrouler avec le tissu.

Avec les tissus à jour, tulle, gaze, mousseline, etc., il est nécessaire de soutenir la composition à l'envers du tissu, et dans ce but le rouleau *d* reçoit une toile sans fin *h*, sur laquelle on étale une couche de tontisse régularisée par un racloir *i*. Cette tontisse, pressée contre le tissu *t* du côté opposé à la composition, y adhère au travers des jours, et l'excédent tombe en *j*, laissant le tissu intact partout où il n'est pas recouvert par l'ornementation.

Lorsqu'on opère sur des tissus pleins, on peut supprimer l'emploi de la tontisse et la toile sans fin.

A titre d'exemple, la figure 2 montre un tissu plein recouvert d'un réseau de soie artificielle, la figure 3 montre un tissu à jour recouvert de motifs ornementaux séparés.

APPRÊTS. — **Procédé pour charger la soie ou la demi-soie en écheveaux ou en tissus** [*F. Muller*] (B. F. 395731, du 28 oct. 1908-16 mars 1909).

Le nouveau procédé consiste essentiellement en ce qu'on charge la soie, en employant du chlorure d'aluminium, soit seul, soit en combinaison avec du chlorure d'étain. L'amélioration de la qualité au toucher s'obtient par un traitement additionnel au chlorure de cérium.

Pour l'application du procédé, on place la soie dans un bain de chlorure d'aluminium d'environ 30° B. et ensuite dans un bain de phosphate de soude, qui est aussi employé dans le procédé actuel de chargement; ensuite on lave la soie, on la place de nouveau dans un bain de chlorure d'aluminium suivi d'un bain de soude, puis on la lave et on opère ainsi de suite jusqu'à ce que le degré voulu du chargement soit obtenu.

Le procédé peut aussi être appliqué avec l'emploi commun de chlorure d'aluminium et de chlorure d'étain. Dans ce cas la soie reçoit d'abord un bain

de chlorure d'aluminium suivi d'un bain de phosphate de soude ; après le lavage elle reçoit un bain de chlorure d'étain suivi d'un bain de soude et d'un nouveau lavage et ensuite on peut continuer les bains dans l'ordre :

Bain de chlorure d'aluminium, bain de chlorure d'étain, bain de soude, lavage, bain de chlorure d'aluminium, bain de chlorure d'étain, bain de soude, lavage, et ainsi de suite selon le degré de chargement voulu.

Dans une autre application simplifiée et, partant, moins coûteuse du procédé, on réunit dans un seul bain une dissolution de chlorure d'aluminium à environ 30° B. et une dissolution de chlorure d'étain à environ 50° B., on place la soie dans ce bain et ensuite dans un bain de phosphate de soude. Après le lavage, les bains se suivent dans le même ordre et en alternant avec un lavage jusqu'à ce que le degré voulu du chargement soit obtenu.

Dans toutes les applications décrites du procédé, la fibre est d'abord enveloppée d'un sel d'aluminium (phosphate d'aluminium) qui rend la soie durablement souple, et puisqu'il ne change pas à l'air, c'est-à-dire puisqu'il ne s'oxyde pas ultérieurement à l'air comme le chargement par l'étain, la fibre n'est pas attaquée, n'importe à quel degré elle a été chargée. Si on emploie avec le chlorure d'aluminium, de la manière décrite, le chlorure d'étain, le sel d'étain ne peut plus parvenir à la fibre qui est parfaitement protégée par le sel d'aluminium. Il devient ainsi possible d'augmenter sensiblement plus le chargement à l'étain que jusqu'à présent sans que la fibre ne devienne cassante.

Si la soie chargée de la manière décrite par l'emploi de chlorure d'aluminium, soit seul, soit en combinaison avec du chlorure d'étain, est encore traitée dans un bain de chlorure de cérium qui peut être employé soit seul, soit en combinaison avec les bains de chlorure d'aluminium, la soie devient plus forte et plus dure au toucher, de sorte que, dans la plupart des cas, on peut supprimer l'apprêt.

Nouveau procédé de charge, apprêt pour mousselines et autres tissus légers [*P. F. M. A. Durand*] (B. F. 395188, 14 oct. 1908-13 fév. 1909) (Voir *Revue mensuelle du blanchissage, du blanchiment et des apprêts*, n° 40, du 1er avril 1909, p. 46).

Apprêt industriel pour tissus [*H. Wood-Waadsworth*] (B. F. 391675, du 10 juin-6 novembre 1908).

QUESTIONS ÉCONOMIQUES

Modifications projetées à la loi relative aux brevets français.

Nous avons déjà sommairement parlé de ce projet de loi (voir *R. G. M. C.*, n° 146, du 1er février 1909, p. 64). Vu son importance, nous croyons devoir reproduire *in extenso* l'exposé des motifs dudit projet :

M. Cruppi, ministre du Commerce et de l'Industrie, a déposé un projet de loi qui a été renvoyé à la Commission du commerce et de l'industrie.

L'exposé des motifs est le suivant :

Certains pays ont introduit ou sont sur le point d'introduire dans leur législation sur les brevets d'invention des prescriptions coercitives concernant l'obligation d'exploiter. Une loi récente dispose notamment que chacun peut, en tout temps, après qu'il se sera écoulé quatre ans depuis la date d'un brevet, adresser une demande en révocation de ce brevet, basée sur le fait que l'article ou le procédé breveté est exclusivement ou principalement fabriqué ou exploité hors du pays.

Cette loi donne à l'administration compétente le droit de prononcer la révocation, soit immédiatement, soit après un certain délai, à moins qu'il ne soit prouvé que ledit article ou produit est fabriqué ou exploité dans le pays, dans une mesure suffisante.

Notre loi du 5 juillet 1844 renferme une clause qui prévoit également la déchéance pour défaut d'exploitation. L'article 32 dispose que : « Sera déchu de tous ses droits : 2° le breveté qui n'aura pas mis en exploitation sa découverte ou invention, en France, dans le délai de deux ans à dater du jour de la signature du brevet, ou qui aura cessé de l'exploiter pendant deux années consécutives, à moins que dans l'un ou l'autre cas il ne justifie des causes de son inaction. »

Depuis l'acte additionnel du 14 décembre 1900 qui a modifié la convention internationale du 20 mars 1883 pour la protection de la propriété industrielle, le délai imparti aux inventeurs pour mettre leur invention en exploitation, qui était de deux ans à courir de la signature du brevet, a été porté à trois ans à compter du dépôt de la demande.

Comme on le voit, cette disposition diffère sensiblement de la loi étrangère dont nous avons rappelé l'économie. La loi française n'est pas suffisamment précise. Elle dispose que le breveté devra mettre en exploitation son invention en France, mais elle n'indique pas quel devra être le caractère de cette exploitation. Elle ne stipule pas, d'autre part, que le breveté devra exploiter son procédé d'une manière suffisante sur le territoire français.

Enfin, en France, ce sont les tribunaux qui, aux termes de la loi du 5 juillet 1844, ont seuls qualité pour prononcer sur les actions en déchéance. Or, jusqu'ici, l'autorité judiciaire n'a usé qu'avec la plus grande modération des sanctions légales, sans doute en raison de l'imprécision de l'article 32 de notre loi.

Il résulte de là que les industriels français qui ont pris ou qui prendront des brevets dans les pays auxquels il est fait allusion ci-dessus devront y installer des fabriques ou des usines en vue d'une exploitation adéquate aux besoins de la consommation de ces pays, alors que les étrangers qui ont pris ou qui prendront des brevets en France continueront à bénéficier des dispositions peu rigoureuses de la loi et de la jurisprudence françaises qui n'exigent du breveté qu'une exploitation sérieuse et effective, c'est-à-dire non simulée.

Si les choses devaient rester en l'état, il en ré-

sulterait pour notre pays une situation d'infériorité contre laquelle l'industrie française a déjà vivement protesté. Des mesures sont réclamées des pouvoirs publics en vue d'assurer à notre industrie nationale une protection plus efficace de la main-d'œuvre française. Il importe, en effet, que les brevets des autres pays ne soient protégés, en France, que dans la mesure où les nôtres le sont à l'étranger. C'est une règle de réciprocité qui s'impose. Il est donc urgent d'introduire dans notre loi sur les brevets des dispositions correspondant à celles qui existent ou qui existeront demain dans certaines législations étrangères.

Nous profitons de l'occasion pour mettre le texte de l'article 32 de la loi du 5 juillet 1844 en harmonie avec l'acte additionnel précité du 14 décembre 1900, conformément aux lois des 15 avril 1902 et 1er juillet 1906.

Les affaires de déchéance seraient instruites et jugées dans la forme prescrite pour les matières sommaires, conformément à l'article 36 de la loi du 5 juillet 1844. Mais il paraît nécessaire de modifier l'article 37 de cette loi, de façon à permettre au ministère public de se pourvoir directement par action principale pour faire prononcer la déchéance dans les cas prévus par le nouvel article 32-2°.

Nous estimons, en outre, qu'à l'exemple de certaines législations étrangères, il y aurait également lieu de prévoir que, lorsqu'un dépositaire d'un dessin ou modèle ne l'aura pas exploité d'une manière suffisante en France, il pourra être déchu des droits que lui conférait le dépôt en France dudit modèle ou dessin. Tel est l'objet de l'article 2 du dit projet de loi.

Il est enfin explicitement déclaré qu'il pourra être dérogé aux prescriptions nouvelles par des conventions diplomatiques avec les pays étrangers, lesquelles spécifieront les diverses modalités nécessaires pour assurer une stricte réciprocité entre les ressortissants des États contractants.

Telle est la portée du projet de loi que nous avons l'honneur de soumettre à votre haute approbation.

PROJET DE LOI

Article premier.

Les articles 32 et 37 de la loi du 5 juillet 1844 sur les brevets d'invention sont modifiés ainsi qu'il suit :

« *Art.* 32. — Sera déchu de tous ses droits :

« 1° . . . . . .

« 2° *a*) Le breveté qui n'aura pas mis en exploitation sa découverte ou invention en France ou dans les colonies françaises dans le délai de trois ans à dater du jour du dépôt de sa demande, ou qui aura cessé de l'exploiter pendant trois années consécutives, à moins que, dans l'un ou l'autre cas, il ne justifie des causes de son inaction.

« *b*) Le breveté qui aura exploité presque exclusivement ou principalement son invention hors du territoire de la République, ou qui, après un délai imparti par le tribunal saisi de l'action en déchéance, n'aura pas justifié que son invention a été exploitée en France ou dans les colonies françaises dans une mesure suffisante.

« Ces dispositions sont applicables aux brevets en cours.

Art. 37. — . . . . . .

« § 2. — Il pourra même se pourvoir directement par action principale pour faire prononcer la nullité, dans les cas prévus aux numéros 2°, 4° et 5° de l'article 30, ou la déchéance dans le cas prévu au numéro 2° de l'article 32. »

Article 2.

Sera déchu des droits résultant de la législation en vigueur pour les dessins ou modèles déposés, tout fabricant qui aura exploité presque exclusivement ou principalement ledit dessin ou modèle hors du territoire de la République, ou qui, après un délai imparti par le tribunal saisi de l'action en déchéance, n'aura pas justifié qu'il en ait fait en France ou dans les colonies françaises une exploitation suffisante.

Ces dispositions sont applicables aux dessins et modèles déposés antérieurement à la mise en vigueur de la présente loi.

L'action en déchéance pourra être exercée par toute personne y ayant intérêt ; elle sera portée devant le tribunal civil de première instance, instruite et jugée dans la forme prescrite pour les matières sommaires par les articles 405 et suivants du code de procédure civile. Elle sera communiquée au procureur de la République, qui pourra se rendre partie intervenante et prendre des réquisitions pour faire prononcer la déchéance et même se pourvoir directement par action principale pour faire prononcer la déchéance prévue au présent article.

Par suite de l'interruption des communications postales entre Paris et la province, ce numéro n'a pu être remis à la poste, à Tours, que le lundi 5 avril, à 7 heures du soir.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre

Tours. — Imprimerie E. Arrault et Cie.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DE LEURS APPLICATIONS AUX TEXTILES

13e Année — N° 149. — Tome XIII — 1er Mai 1909

SUR LE PROCÉDÉ DE TRAITEMENT DES FILES ET TISSUS DE M. E. AGOSTINI

Rapport de M. PRUD'HOMME (1).

L'apprêt des tissus consiste en une série d'opérations, ayant pour but de faire ressortir les caractères propres et les qualités de ces tissus, et de leur donner l'aspect et la tenue les mieux adaptés à chaque genre particulier.

Mais cette définition demande à être élargie, parce que, dans nombre de cas, l'apprêteur ne se propose pas seulement d'exalter les qualités de la marchandise qu'il travaille, mais bien plutôt d'en masquer les défauts, d'en augmenter le poids, de donner à un tissu léger et sans soutien les apparences d'un tissu ferme et plein. Cela est vrai surtout pour les tissus destinés à l'exportation. Dans ce dessein, l'apprêteur *charge* le tissu d'une proportion plus ou moins considérable de matières étrangères, à tel point parfois que, comme dit Polleyn dans son ouvrage *les Moyens d'apprêt*, le tissu n'est plus alors que le support nécessaire de la masse d'apprêt.

Les tissus chargés de la sorte présentent un défaut capital : c'est que les matières d'apprêt n'y adhèrent que faiblement et s'en séparent au moindre frottement. En langage technique, on dit que de tels apprêts *poudrent*.

Quant aux apprêts légers, destinés seulement à parfaire l'étoffe pour la vente, ils ne sont pas non plus à l'abri de la critique. Un simple lavage à l'eau tiède, à plus forte raison un savonnage, suffisent la plupart du temps à les détacher complètement de la fibre, si bien que tel tissu, qui avait un aspect flatteur, de la main, de la tenue au sortir du magasin de vente, souvent n'est plus, après le premier lavage, qu'un mince chiffon sans valeur.

L'industrie qui nous occupe, a vu se produire, au cours de ces dernières années, des perfectionnements mécaniques importants. Mais, si l'on considère les matières qu'elle emploie et les modes d'emploi mêmes de ces matières, on ne constate aucun progrès réel.

Pour le gommage, amidons et fécules, dextrine, gélatine, gommes et mucilages ; pour la charge, matières terreuses, comme le kaolin, le talc, l'albâtre, etc., ou sels solubles, comme le sulfate de soude ou le sulfate de magnésie ; comme adoucissants, pour atténuer la rugosité des corps précédents, matières grasses diverses, savon, glycérine, l'apprêteur dispose d'une collection de substances, qui de loin en loin s'enrichit de quelque variété nouvelle, mais qu'il emploie de la même façon que les anciennes, et dont il obtient, à peu de chose près, les mêmes effets.

Toutes ces matières, du reste, ont deux caractéristiques communes :

1° Leur action est superficielle et elles ne s'incorporent pas à la fibre textile. Rien de plus aisé que de les en séparer.

2° Telles elles ont été introduites dans la masse d'apprêt, telles on les retrouve sur le tissu. Elles s'y sont déposées sans modifications.

Le procédé de traitement des textiles, imaginé par M. Agostini, repose au contraire sur une transformation chimique, qui a lieu dans la fibre, après l'imprégnation de celle-ci et lors seulement de sa dessiccation. Et le produit de cette transformation est une substance particulière, insoluble dans l'eau, adhésive à un haut degré, qui fait corps avec la matière textile et sert de lien tenace entre celle-ci et l'apprêt.

C'est au cours de recherches entreprises par lui sur la solidification des huiles minérales et la production des cires factices, que M. Agostini est arrivé à ce résultat.

Son brevet français n° 361772, du 16 septembre 1905, pour un « Procédé d'obtention de savons d'apprêt », définit ainsi les substances adhésives dont nous venons de parler. Ce sont des produits résultant de la « mixtion à haute température, dans des corps gras ou des hydrocarbures, de savons insolubles dans l'eau, de manière à former un tout homogène, qui a les apparences des matières grasses normales, la mixtion des savons dans ces corps gras ayant pour effet d'augmenter notablement les points de fusion et le pouvoir adhésif de ces derniers ». Ces *savons d'apprêt*, convenablement associés à des matières inertes ou à des colles, sont applicables aux matières textiles, aux papiers, aux cuirs, aux revêtements muraux, etc.

Il sautera aux yeux de tout apprêteur que l'ap-

(1) *Bulletin de la Société d'encouragement*, mars 1909.

plication aux filés et tissus entraîne des conditions d'applications particulières. En effet, les savons insolubles dans l'eau ont été jusqu'ici très redoutés en apprêt et l'un des gros soucis des praticiens est même d'éviter leur formation.

Au cas où ces savons métalliques prennent naissance dans un bain d'apprêt et se déposent sur le tissu, ils n'y adhèrent point, et l'apprêt *se brosse*, ou bien ils fondent à la chaleur des appareils sécheurs et provoquent alors sur l'étoffe des taches locales indélébiles. Aussi veille-t-on à ne jamais introduire dans le même bain d'apprêt un savon et un sel métallique de nature à le précipiter.

Tout autre est le résultat, si le savon insoluble se forme *dans le tissu même*. Il s'attache alors à la fibre, et fait en quelque sorte partie intégrante du tissu, où il est réparti uniformément.

Pour réaliser cet effet, M. Agostini suit une marche très simple, indiquée dans le brevet déjà cité. On procède, dit-il, à la formation du savon d'apprêt, « par voie directe, en mélangeant des acides gras et des corps gras avec des oxydes métalliques en proportions calculées pour former les dits savons insolubles. En appliquant ce mélange sur les tissus ou papiers, on provoque par dessiccation la formation de ces savons insolubles) et leur mixtion aux corps gras. » Telles sont les bases du procédé que nous avons à examiner. La nouveauté en est incontestable. Les savons insolubles, nous venons de le dire, n'avaient pu trouver d'emploi en apprêt. Nous exceptons l'imperméabilisation, chose tout à fait différente de ce que l'on entend ordinairement par apprêt. Et même en imperméabilisation, la formation d'un savon insoluble dans le tissu, *lors seulement de sa dessiccation*, n'a jamais été pratiquée. En général, ou bien on dissout le savon insoluble dans un hydrocarbure léger, on enduit le tissu de cette solution et l'on chasse le solvant par la chaleur, ou bien on imprègne le tissu d'une solution de savon, puis on passe dans une solution d'un sel métallique. Dans les deux cas, on dépose sur le tissu une couche superficielle de savon insoluble, qui empêche ce tissu d'être pénétré par l'eau.

Nous avons vu traiter par l'inventeur un certain nombre de tissus. Il nous a, en outre, confié des échantillons prélevés sur des pièces traitées industriellement. La plupart sont très fortement apprêtés : cependant ils ne *poudrent* pas. Ils ont conservé une grande souplesse et les interstices des fils ne sont pas obstrués ; ils sont perméables à l'eau. Le fil est net, il est grossi, d'où un épaississement notable de l'étoffe. En un mot, ce sont des tissus dont l'apparence est tout à fait normale, mais dont la valeur commerciale est de beaucoup supérieure à celle des tissus primitifs.

Au point de vue du consommateur, ils ont un avantage enorme sur les tissus apprêtés selon les procédés courants. L'eau les pénètre bien, mais elle n'en enlève pas l'apprêt, à moins que celui-ci ne soit abusivement chargé, car une substance, si adhésive qu'elle soit, ne peut évidemment fixer qu'une proportion déterminée de matières inertes. S'ils perdent par le savonnage, comme tous les tissus apprêtés, l'aspect brillant, le lustre artificiel que les opérations *mécaniques* leur avaient donné, ils gardent cependant leur main, leur épaisseur. Ils ne deviennent pas chiffons, ainsi que les tissus apprêtés ordinaires. Le gonflement de la fibre persiste, comme persiste la contraction de la fibre mercerisée, car il faut observer ici que le resserrement de l'étoffe, obtenu dans le mercerisage par la contraction de la fibre, provient au contraire, dans le procédé Agostini, de la nourriture, du grossissement du fil.

Ce qui précède suffit à montrer de quel intérêt est ce procédé pour le traitement des tissus de coton. Quoi qu'on ait pu dire des apprêts chargés, ils sont de plus en plus en honneur, surtout pour l'exportation, débouché nécessaire, « soupape de sûreté de la production », suivant le mot d'un maître de l'Économie politique.

Le procédé dont nous traitons ici ne convient pas d'ailleurs qu'aux apprêts chargés. Il s'applique aux apprêts légers, qu'il fixe d'une façon durable : là encore il donne aussi plus de main et de résistance. Nous reviendrons sur ce dernier point.

Il est de même applicable aux tissus de laine. On sait que l'apprêt des laines est extrêmement délicat. Si l'on veut du poids, de la main, il faut nécessairement s'adresser à des substances transparentes, c'est-à-dire à la gélatine ou à la dextrine. Mais une proportion tant soit peu élevée de ces substances dans un tissu de laine lui communique de la raideur, altère profondément ce toucher doux que l'acheteur exige d'un lainage. Le mot de Toussaint (*Bulletin de la Société industrielle de Flers*, 1876), qu'il est difficile d'obtenir un bon apprêt donnant de l'épaisseur au tissu tout en restant moelleux, est encore vrai aujourd'hui. Tout ce que peut faire l'apprêteur, c'est d'adjoindre à sa colle ou à sa gomme, soit du glucose, soit de la glycérine, soit un sel très hygrométrique, comme le chlorure de magnésium, pour empêcher le tissu de sécher. Et dans ces conditions, tout au plus arrivera-t-il à introduire dans un tissu de laine quelques centièmes de matières d'apprêt : encore le tissu présente-t-il souvent le grave inconvénient de *marquer à l'ongle*.

Or, il se trouve que les savons d'apprêt de M. Agostini, très souples quoique très adhésifs, jouissent de cette propriété de conserver son moelleux au tissu, même en présence d'une forte quantité de colle. On peut, dit le certificat d'addition n° 7757, du 8 août 1906, « au moyen des savons d'apprêt précédemment définis, introduire dans un textile 50 p. 100 de colles animales ou de matières amylacées, sans que cette introduction donne la moindre raideur aux textiles ou papiers, en masque le brillant ou en dénature le coloris ».

Ces affirmations sont exactes, nous l'avons constaté *de visu*, et les échantillons, que nous a confiés l'inventeur, en font foi. Il y a donc là aussi une branche d'industrie où le procédé de M. Agostini peut s'exercer très avantageusement. Nous en dirons autant des tissus de couleurs quelconques,

teints ou imprimés, pour lesquels on emploie des matières d'apprêt, à peu de chose près les mêmes que pour la laine.

A côté de l'apprêt des tissus, nous avons à considérer l'*encollage des fils de chaîne* avant tissage. Dans cette application particulière, nous ne doutons pas que le procédé en cause ne rende aussi de signalés services, soit que le tisseur veuille charger son fil, soit qu'il veuille simplement, pour la facilité de ses opérations et le meilleur rendement de ses métiers, lui donner plus de résistance. Différents tissus que nous avons eus sous les yeux, les uns encollés avec une colle *x*, les autres avec la même colle, mais en substituant à tous les parements un savon d'apprêt Agostini, nous ont montré une différence sensible en faveur de la seconde catégorie. La chaîne en est plus nette, moins duveteuse, par suite d'un meilleur encollage des petits filaments épars ; elle est grossie, ce qui donne au tissu final plus de main et plus de soutien. Enfin, des attestations d'industriels que nous a communiquées l'inventeur, il ressort que la marche au tissage est bonne, première condition à remplir, et que le duitage, nombre de fils de chaîne au quart de pouce, peut être augmenté, conséquence d'une résistance plus grande.

Voici maintenant quelques chiffres officiels émanant de la Condition publique des soies et laines à Paris. Ils sont relatifs à la traction de fils ou de tissus traités selon le procédé Agostini.

I. — ESSAIS DE RÉSISTANCE A LA TRACTION. — NATURE DU TISSU : COTON

Marques.	Épreuve à la traction. Sur la chaîne. Poids de rupture. Avant traitement. kil.	Sur la chaîne. Poids de rupture. Après traitement. kil.	Sur la trame. Poids de rupture. Avant traitement. kil.	Sur la trame. Poids de rupture. Après traitement. kil.	Augmentation p. 100. Chaîne.	Augmentation p. 100. Trame.
G 4 Az	23,3	27,5	26 »	32,5	18 »	25 »
D M 1 Az.	45,5	51 »	29,4	32,5	12,09	10,54
G 10 N	40 »	40,5	21 »	23,6	1,25	12 4
G 5 Az	43 »	43 »	60,5	75,2	»	24,3

II. — ESSAIS DE RÉSISTANCE A LA TRACTION. — NATURE DU TISSU : LAINE

Marques.	Épreuve à la traction. Sur la chaîne. Poids de rupture. Avant traitement. kil.	Sur la chaîne. Poids de rupture. Après traitement. kil.	Sur la trame. Poids de rupture. Avant traitement kil.	Sur la trame. Poids de rupture. Après traitement. kil	Augmentation p. 100 Chaîne.	Augmentation p. 100 Trame.
C A 24	38,5	39 »	3.8	7.6	1,3	100
L 25	34 »	34,5	26,3	29,6	1,47	12,54
L 19	27 »	27,5	28,4	30,4	1,85	7,04

III. — DÉTERMINATION DU NUMÉRO DE 4 ÉCHANTILLONS DE FILS DE COTON ET DE 4 AUTRES ÉCHANTILLONS DES MÊMES FILS TRAITÉS PAR LE PROCÉDÉ AGOSTINI

Marques.	Poids moyen d'une échevette de 100 mètres. Fils non traités.	Fils traités.	Augmentation de poids. p. 100.	Diamètre moyen des fils. Fils non traités.	Fils traités.	Augmentation de diamètre.	p. 100
N° 20 Water	3.250	4.796	47,5	13 mm. / 100	15,5 mm. / 100	2,5 mm. / 100	19
V. V.	3.848	6.354	65,1	17 mm. / 100	22.6 mm. / 100	5,6 mm. / 100	32
B6 A trame.	10,785	14,683	36,1	31 mm. / 100	34 mm. / 100	3 mm. / 100	9.7
AB6A trame	11,416	17,565	53,8	30 mm. / 100	35 mm. / 100	5 mm. / 100	16,6

IV. — LE TABLEAU SUIVANT CONTIENT QUELQUES CHIFFRES RELATIFS A UN ESSAI DE CONDITIONNEMENT DE FILS TRAITÉS, FAIT DANS UN TISSAGE DES VOSGES

Désignations.	Poids des échantillons. Avant traitement.	Après traitement.	Gain p. 100.	Numéros des fils. Avant traitement.	après le traitement d'après le poids.	d'après la grosseur.
Chaîne 28	1.385	2.590	40,87	28	19.157	20
— 24	2.066	2.654	32,30	24	»	18
— 21	2.417	3.220	33,63	21	15.432	17
— 14	3,770	5.075	34.61	14	9.765	9 1 2
— 11	4.392	6,007	36.87	11	8.251	8,70
Trame 37	13.565	19.045	41.02	37	26,176	31
— 37	13,379	19.403	44.37	37	»	28

Un regard jeté sur ces tableaux montre que dans tous les cas l'augmentation de poids est accompagnée d'une augmentation de résistance et de grosseur du fil. L'augmentation de résistance est plus accusée sur la trame que sur la chaîne, parce que celle-ci, préalablement encollée, se refuse en quelque sorte à absorber une nouvelle dose d'apprêt. Il ne s'agit donc pas ici d'une simple formule d'apprêt, mais bien d'un véritable traitement, qui touche la fibre textile et l'améliore.

Nous avons montré sur quelles bases repose le procédé que nous étions chargé d'examiner et quels résultats il fournit. Un dernier point devait être envisagé par nous. Son application serait-elle pos

sible par tous les apprêteurs, tisseurs, etc. ?... N'entraînerait-elle point à des modifications importantes de matériel, de nature à rebuter les industriels, trop rebelles souvent au moindre changement et surtout aux dépenses qui en résultent ?

Ce fut là l'une des grosses difficultés qui se présentèrent à l'inventeur : elle est heureusement résolue. La *Société Française des procédés Agostini*, à Paris, cessionnaire du brevet français, fournit actuellement à l'industrie plusieurs pâtes, dénommées *Sépa*, d'un emploi très facile, aussi facile que celui de n'importe quelle drogue d'apprêt. Elles diffèrent de composition, suivant le genre d'articles auquel elles s'adressent. L'une est destinée aux tissus blanchis et écrus, une autre aux tissus de laine et aux tissus de couleur, deux autres à l'encollage des fils. Les matières qui les composent y sont très soigneusement dosées, de façon à produire le maximum d'effet et à ne pas altérer les nuances, lorsqu'il s'agit de traiter des pièces imprimées ou teintes. Comme il suffit d'introduire ces pâtes dans les masses d'apprêt usuelles, il s'ensuit que le traitement s'effectue en même temps que l'apprêt ou l'encollage, et que le coût du procédé se confond avec le prix des nouveaux produits eux-mêmes.

En conséquence, votre Comité des Arts chimiques vous propose de remercier M. Agostini de son intéressante communication et d'insérer le présent rapport au *Bulletin*.

UTILISATION, DANS L'INDUSTRIE DE LA TEINTURE, DE LA VAPEUR AYANT DÉJA TRAVAILLÉ DANS UN MOTEUR

Par M. Émile BLONDEL.

L'industrie de la teinture que j'exerce à Saint-Léger-du-Bourg-Denis (Seine-Inférieure) exige une certaine énergie mécanique empruntée, dans la circonstance, à la vapeur ; une puissance calorifique nécessaire au chauffage des bains de teinture : et enfin une autre puissance calorifique nécessaire au séchage des matières manufacturées, dans l'espèce, des cotons teints sous la forme de fils dévidés, de fils bobinés ou canetés tels que la filature les livre à la tombée du métier à filer, c'est-à-dire, en bobines de continus, en bobines de Mull Jenny et en canettes.

Dans la presque totalité des cas, j'ai le plus souvent, dans un but d'économie, utilisé le chauffage indirect par serpentins pour le chauffage des bains de teinture, afin de ramener aux chaudières l'eau condensée chaude et maintenir en même temps les bains de teinture à un niveau aussi constant que possible.

Le séchage de mes cotons teints s'effectuait précédemment à l'air chaud, qui pour ma production journalière de 3 à 5.000 kilogrammes de cotons teints exigeait une consommation journalière de 800 à 1.200 kilogrammes de charbon.

La nécessité dans laquelle je me trouvais, il y a trois ans, de rechercher un nouveau mode de séchage pour les bobines de filature que j'avais entrepris de teindre, m'amena à utiliser complètement la chaleur vive provenant de la détente de mes moteurs à vapeur, à cette époque au nombre de deux.

Le rendement excellent que j'obtins alors me conduisait à faire une installation plus parfaite, plus rationnelle, à cycle absolument fermé. Cette installation, qui fonctionne depuis plus d'une année, m'a donné entière satisfaction.

Voici, dans ses grandes lignes, la description de mon installation. J'ai établi un groupe électrogène constitué par une machine à vapeur à grande vitesse (420 tours à la minute) Delaunay-Belleville, qui fonctionne sans aucune surveillance, le graissage de tous les organes se faisant sous pression de 3 kilogrammes à l'intérieur des parties en mouvement. Cette machine peut développer 200 chevaux, sous une pression de 12 kilogrammes et avec un vide de 55 millimètres, en utilisant 1.400 kilogrammes de vapeur à l'heure. Elle en développe seulement 120 à la pression de 7 kilogrammes, qui est la pression que je lui fournis actuellement, me réservant d'élever la pression de la vapeur le jour où une plus grande force me sera nécessaire.

Actuellement la dite machine à vapeur attaque directement une génératrice de Creil de 58 kow. à 120 volts et à courant continu, elle peut au besoin en actionner une deuxième. L'énergie produite est distribuée à vingt moteurs, depuis 20 chevaux jusqu'à moins d'un cheval, qui actionnent les différentes parties de mon usine et entre autres deux essoreuses à moteur direct.

Parallèlement, j'ai établi un aéro-condenseur de Foucher : le dit condenseur est composé de plusieurs groupes d'éléments dits radiateurs dans lesquels est dirigée la vapeur d'échappement de ma machine à vapeur. Les éléments du groupe sont constitués de manière à condenser 1.400 kilogrammes de vapeur à l'heure, à l'aide d'un ventilateur, qui absorbe lui-même 6 chevaux et fournit 12 mètres cubes d'air à la seconde.

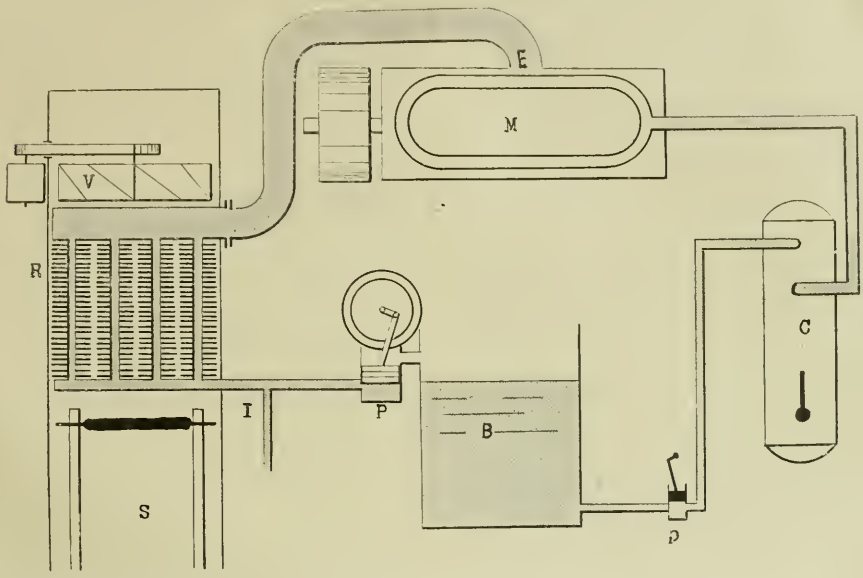
L'air est pris en hauteur à l'aide d'une cheminée spéciale. La température de l'air, pris à l'extérieur, à 15° C. s'élève, après son passage sur les radiateurs, de 55° à 60° C.

L'air chaud est dirigé, partie dans un séchoir à couloir où sont rangés 20 wagons munis de claies treillagées sur lesquelles on dispose les bobines de filature teintes, à sécher, partie dans une ancienne chambre chaude où sont étendus sur des perches les cotons filés teints.

L'eau résultant de la condensation ainsi que l'air contenu dans la vapeur d'eau sont aspirés par une pompe à air spéciale qui assure le vide dans le gros cylindre de la machine à vapeur et dans toute

la canalisation de l'aéro-condenseur. Des soupapes, convenablement établies, permettent, en cas d'arrêt du ventilateur, d'évacuer la vapeur non condensée et d'éviter ainsi toute contrepression dangereuse pour la conservation des éléments radiants. Cette eau est évacuée dans la bâche d'alimentation et maintenue, par un très faible courant d'eau froide épurée, à une température voisine de 80° à 86° C. Une pompe d'alimentation, actionnée comme la pompe à air, par la machine à vapeur elle-même, refoule constamment cette eau dans les chaudières. Toutes les eaux de condensation de mes différents chauffages convergent vers cette bâche où elles sont collectées).

La force motrice nécessaire à mon industrie étant très variable suivant les fabrications et pas toujours proportionnelle aux besoins du séchage, on règle la température de l'air suivant les besoins soit par le ventilateur, soit par la dépense de vapeur, en faisant varier le vide de la machine, en supprimant, plus ou moins, l'injection d'eau, ce qui revient parfois quand la production d'énergie est insuffisante pour la chaleur à produire, suivant que la température extérieure est plus ou moins élevée,



E, échappement ; — A, admission ; — C, chaudière ; — D, pompe d'alimentation de la chaudière : — M, machine à vapeur de 200 chevaux (Delaunay-Belleville) ; — V, ventilateur ; — R, faisceaux radiateurs ; — S, séchoir renfermant les cotons mouillés ; — I, injection d'eau froide purifiée ; — P, condenseur ; — B, bâche d'eau d'alimentation.

à fournir à la machine à vapeur plus ou moins de kilogrammes de vapeur par cheval-heure suivant qu'on maintient intentionnellement un vide plus ou moins parfait.

L'économie générale du système a fait notablement baisser ma consommation de charbon par kilogramme de coton manutentionné, et elle m'a permis de réaliser le cycle fermé de la vapeur allant constamment de la chaudière à la machine, pour retourner à la chaudière en passant par l'aéro-condenseur ; elle m'a permis de supprimer la plus grande partie de la dépense de séchage, et aussi d'utiliser, l'hiver, l'air sortant de mes séchoirs, au chauffage et à la ventilation d'une partie de mes ateliers.

La faible introduction d'eau supplémentaire nécessaire à l'obtention du vide, de 55 à 60°, équivaut à la vapeur perdue dans le chauffage direct des autoclaves de débouillage et des rares chauffages directs.

Grâce à ma pompe à air, j'aspire et j'utilise jusqu'à la vapeur de ma cuve à vaporiser que je décomprime ainsi de 1 kgr. 5 à 0 kilogramme avant ouverture, sans que la machine à vapeur en ait jamais souffert.

L'installation de M. Émile Blondel, décrite ci-dessus, a fait l'objet d'un rapport de M. Charles Bindschädler au Comité de mécanique de la Société industrielle de Mulhouse. Le Comité, sur ce rapport, a demandé à la Société d'attribuer à M. Émile Blondel le prix 66, qui figure au programme sous la rubrique : « Médailles pour une installation d'utilisation, dans l'industrie textile, de la vapeur ayant déjà travaillé dans une machine motrice ». L'attribution du prix 66 à M. E. Blondel a été votée, par la Société industrielle de Mulhouse, dans sa séance du 27 décembre 1908.

SUR LA COLORATION ARTIFICIELLE DES FLEURS

Par M. H. DUCHAUSSOY (1).

I. **Introduction historique.** — Les personnes qui ont suivi un cours élémentaire de chimie, savent que les acides font virer au rouge la teinture bleue de tournesol, tandis que les bases verdissent le sirop de violette.

En 1875 M. Filhol utilisa l'éther sulfurique additionné d'ammoniaque pour modifier, par immersion, les couleurs des fleurs. Le géranium rose, la pervenche violette, la julienne lilas, la campanule bleue, le myosotis, l'ancolie et l'héliotrope prennent une teinte verte caractéristique. Avec le pois de senteur, l'étendard violet devient bleu foncé, les pétales de la carène étant vert clair. Les roses blanches, la camomille des jardins et la reine des prés ont des nuances jaunes dans l'éther ammoniacal. Le bouton d'or, la giroflée des murailles et le souci des jardins ne sont pas altérés (2).

M. Gabba procède autrement. L'alcali est placé dans un entonnoir qui porte les tiges des fleurs. Peu à peu les vapeurs ammoniacales agissent : les fleurs bleues, violettes ou purpurines deviennent vertes, les fleurs blanches jaunissent. Dans les mêmes conditions expérimentales, l'acide chlorhydrique rougit les capitules violets des asters.

Rappelons encore que si l'anhydride sulfureux blanchit la violette, la fumée d'un cigare colore en vert le thlaspi violacé (3).

Pour étudier l'ascension de la sève, plusieurs savants ont employé des matières colorantes. Déjà, en 1709, Pierre Magnol, professeur à Montpellier, colorait en rouge des fleurs de tubéreuses dont les tiges plongeaient dans du suc de phytolacca. Vers 1754, Bonnet vit une dissolution de baies de nerprun colorer par ascension des branches de pêcher, de noisetier, de laurier-cerise. En 1850, Unger montra qu'en arrosant la terre, où est enracinée une jacinthe à fleurs blanches, avec du suc de kermès, les vaisseaux de la plante seulement se coloraient.

Mentionnons enfin les recherches de lord S. G. Osbone, Sachs, A. Wieler, Pfeffer et surtout de Goppelsroeder, auquel nous empruntons les détails précédents (4).

Les horticulteurs d'Angers obtiennent des *hortensias bleus* à l'aide d'un sol siliceux et humifère, riche en fer et très pauvre en chaux. On peut avoir d'excellents résultats avec un composé formé de 85 p. 100 de terre de bruyère, 10 p. 100 d'ardoise pilée, 3 p. 100 de sulfate de fer et 2 p. 100 de sulfate d'ammoniaque (1).

C'est surtout par des sélections habiles et des hybridations convenables que les jardiniers sont devenus de véritables virtuoses dans l'art de modifier la forme et la nuance des fleurs. Il nous suffira de rappeler ici les variétés multiples des orchidées ou des iris, des tulipes ou des dahlias, des roses ou des jacinthes. Cependant les couleurs obtenues ne sont infinies qu'en apparence. On sait en effet que les fleurs se divisent en deux groupes irréductibles, la série cyanique (bleu, indigo, violet) et la série xanthique (jaune, orangé, rouge). De là impossibilité d'obtenir une rose bleue ou une violette jaune (2).

La difficulté peut être tournée chimiquement en colorant les fleurs suivant une méthode nouvelle, trouvée en 1892 par une jeune ouvrière de Paris. Cette fleuriste avait plongé par mégarde, dans un produit tinctorial, la tige d'un œillet qu'elle portait à son corsage. Peu de temps après, la corolle était devenue verte. Voyant dans ce phénomène une source de bénéfices à réaliser, l'ouvrière lança les *œillets verts*, qui furent vendus jusqu'à cinq francs la branche.

Les profits réalisés engagèrent les marchands de fleurs à exploiter la découverte de la « midinette ». La mode aidant, on vit sur l'éventaire des bouquetières « une étrange végétation de fleurs maquillées », suivant l'expression indignée d'Emile Gautier. Cependant ces « alchimistes barbouilleurs » se heurtèrent à une difficulté provenant « de ce que toutes les matières colorantes n'ont pas la propriété de monter dans les vaisseaux de la plante pour colorer les pétales ». On tourna l'obstacle en trempant directement la corolle dans la dissolution de la couleur, préparant ainsi des *fleurs au plongé* en toutes nuances (3).

De nombreuses personnes voulurent répéter ces expériences de « chimie amusante ». Et partout se posait la question : pourquoi le *vert brillant* et la *fuchsine* ne montent-ils pas dans les fleurs comme le *vert acide* et l'*éosine* ?

C'est alors que des recherches méthodiques furent entreprises par MM. Planchon et Houdas, au laboratoire de l'École de pharmacie de Paris, sur la demande du préfet de police. Les résultats furent publiés dans un *Rapport au Conseil d'hygiène publique et de salubrité du département de la*

(1) Extrait d'une étude parue dans les *Mémoires de la Société Linnéenne du nord de la France*.

(2) *La Nature*, de G. Tissandier, 25 septembre 1875.

(3) *La Nature* (1874), II, p. 374.

(4) Goppelsroeder. *Capillaranalyse* Beruhend auf Capillaritats und Adsorptionserscheinungen mit dem Schlusskapitel : das *Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen*. *Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel*, Band XIV, 1901.

(1) Albert Larbalétrier. La couleur des fleurs. *Nature*, 1897, II, p. 410.

(2) A. Larbalétrier. *Op. cit.* — Duchartre. *Éléments de Botanique*, p. 119. La difficulté n'est pas toujours insurmontable : on connaît des pieds d'alouettes bleus et roses, des pavots mauves et rouges, etc.

(3) *Le Temps*, 17 janvier 1892. Article sur les *œillets verts*. — Conférence de F. Goppelsroeder à la Société des sciences naturelles de Mulhouse, 4 février 1892.

Seine, reproduit *in-extenso* dans le *Journal de pharmacie et de chimie* (1).

« L'échantillon de matière colorante verte qui avait été remis, écrit M. Planchon, était du *vert brillant* à l'état d'oxalate ; il n'avait pas la propriété de colorer les plantes par montée.

« Nous avons alors essayé le *vert malachite* (tétraméthyldiamidotriphénylcarbinol) à l'état d'oxalate, de picrate, de chlorozincate ; le *vert brillant* (tétréthyldiamidotriphénylcarbinol) à l'état de sulfate, de picrate, sans plus de résultat. Nous avons également préparé des verts par oxydation des leucodérivés de ces deux bases ; les résultats ont été négatifs.

« *Voyant les insuccès obtenus par les couleurs basiques*, NOUS AVONS ÉTUDIÉ LES COULEURS ACIDES.

« La première que nous avons eue entre les mains est le sel de soude de l'acide diéthyldibenzyldiamidotriphénylcarbinol trisulfureux. Il nous a donné, au bout de quelque temps, des fleurs fortement colorées en vert.

« *Devant ce résultat, nous nous sommes demandé si nous n'étions pas en présence d'un* CAS GÉNÉRAL. Nous avons sulfoconjugué les verts qui ne montaient pas et nous avons préparé leur sel de soude. Les produits obtenus avaient la propriété de s'élever dans la tige et de colorer la fleur.

« Nous avons cherché ensuite si ce qui était vrai pour le vert l'était aussi pour les autres matières colorantes, et nous sommes arrivés à conclure : 1° que *les matières colorantes basiques ne colorent pas les fleurs par montée* ; la matière colorante est immédiatement absorbée par la partie de la tige qui est en contact avec elle et ne chemine pas dans les vaisseaux ; 2° que *les matières colorantes acides peuvent, en général, servir à colorer les fleurs par montée.*

« La rapidité avec laquelle les différentes matières colorantes pénètrent jusqu'à la fleur est très variable. Les unes, telles que les *verts acides* que nous avons désignés plus haut, l'*éosine* (sel de soude de la fluorescéine bromée), la *sulfofuchsine* montent avec une grande rapidité. D'autres, principalement les bleus et les bruns, pénètrent assez lentement dans la fleur.

« Pour citer un exemple, nous signalerons les trois sulfoconjugués de la triphénylrosaniline :

1° *Bleu de triphénylrosaniline monosulfonée* (sel de soude).

2° *Bleu de triphénylrosaniline disulfonée* (sel de soude).

3° *Bleu de triphénylrosaniline trisulfonée* (sel de soude).

« Le premier monte avec une lenteur extrême ; il faut plus d'une journée pour qu'on puisse s'apercevoir que la matière colorante a pénétré dans la fleur.

« Le second donne une coloration dans un temps plus court. Le troisième enfin monte beaucoup plus rapidement que les deux autres, sans toutefois égaler la rapidité de pénétration et l'intensité de teinte d'un grand nombre de colorants.

« La rapidité de coloration dépend aussi de la longueur de la tige et de la nature de la fleur. Telle couleur montera rapidement dans une espèce, lentement dans une autre.

« En résumé, ajoute plus loin M. Planchon, *on peut colorer par montée les fleurs en toutes nuances en employant des couleurs acides*. Celles qui donnent les meilleurs résultats, sont :

« *Pour les verts* : VERT SULFO (sel de soude de l'acide diéthyldibenzyldiaminotriphényl-carbinol-trisulfureux ;

« *Pour les rouges* : ÉOSINE ; PONCEAUX DE XYLIDINE préparés avec les sulfonaphtols, et SULFOFUCHSINE ;

« *Pour les bleus* : BLEU DE TRIPHÉNYLROSANILINE TRISULFONÉE ;

« *Pour les jaunes* : ACIDE PICRIQUE (phénol trinitré) (1). »

Les travaux de MM. Planchon et Houdas provoquèrent les nombreux essais de M. P. Guichard, chimiste à la distillerie de Montières, alors professeur de teinture à la Société industrielle d'Amiens. Malheureusement, notre savant ami ne publia aucun résultat. D'après une lettre qu'il nous adressait peu de temps avant sa mort, nous savons que M. Guichard fit des expériences avec le *bleu coton*, le *rose bengale*, la *cérasine*, le *rouge solide D*, le *naccarat Poirrier*, les *ponceaux R* et *RR*, l'*éosine*, le *pourpre de Hesse*, la *coccéine 3 extra*, l'*érythrosine*, la *phloxine B*, le *jaune naphtol*, la *tartrazine*, le *vert 4 JE*, le *vert sulfo J* et le *vert à l'acide extra GB*.

Les plantes utilisées étaient les suivantes : la pâquerette, le céraiste des champs, la grande marguerite, la sanve, l'aubépine, le deutzia, la camomille, le liseron commun et le faux ébénier (2).

Nous mentionnerons ici des recherches analogues, faites par M. François Marre.

Nous aussi, nous avons pensé qu'il y avait encore à glaner dans le champ moissonné si parfaitement par nos prédécesseurs, surtout après les belles recherches de MM. Planchon et Houdas. Succédant à M. Guichard, comme professeur de chimie tinctoriale, nous avons pu réunir, dès 1894, au laboratoire de la Société industrielle d'Amiens, une magnifique collection de matières colorantes artificielles, grâce à la générosité des principales fabriques allemandes, suisses, françaises et anglaises. Dans notre pensée nous voulions essayer ces divers colorants sur le plus grand nombre de plantes, sauvages ou cultivées. Quelles sont les matières colorantes qui montent le plus vite dans les fleurs coupées ? Comment reconnaître *a priori* que telle couleur ne montera pas dans les tissus végétaux ? Quels sont les résultats obtenus, variables avec les plantes ? Quelles sont les applications horticoles ou botaniques ? Comment les couleurs

(1) PLANCHON et HOUDAS, Sur les fleurs colorées artificiellement (*Journal de pharmacie et de chimie*, 1892, XXV, p. 380).

(1) PLANCHON, *Op. cit.* (*Journal de pharmacie et de chimie*, XXV, p. 380).

(2) *Lettre de* M. Pierre GUICHARD, accompagnant une collection de fleurettes colorées artificiellement.

artificielles peuvent-elles se combiner avec celles des fleurs ? Comment se comportent-elles dans les feuilles ? Comment agissent-elles sur les plantes vivantes ?

C'est pour répondre à ces diverses questions que nous avons fait des milliers d'expériences, utilisant plus de 200 matières colorantes artificielles, les essais ayant été réalisés sur près de 600 plantes différentes. Les premiers résultats obtenus ont été présentés à la Société Linnéenne du nord de la France et au Comité de chimie de la Société industrielle. Des conférences de vulgarisation ont été faites à la Société d'horticulture de Picardie, devant le Conseil d'administration de la Société industrielle et aux Cours communaux de la ville d'Amiens (1).

Nous indiquerons successivement les matières colorantes et les plantes qui ont servi aux expériences, puis les phénomènes observés au point de vue chimique ainsi que les applications suggérées par nos divers essais.

M. Duchaussoy donne ensuite une liste de 135 couleurs montant plus ou moins (56 rouges, 5 orangés, 12 jaunes, 15 verts, 30 bleus, 14 violets et 3 noirs).

Les couleurs essayées ne montant pas ont été au nombre de 76 (22 rouges, 8 orangés, 7 jaunes, 5 verts, 13 bleus, 10 violets, 11 bruns ou noirs).

Les noms de ces colorants sont indiqués dans le mémoire original.

II. **Les plantes utilisées.** — Nos premières expériences ont été faites pendant l'hiver de 1898, sur des plantes achetées chez des fleuristes de la ville: narcisses blancs ou jaunes, perce-neige, cyclamens, jonquilles, anémones, renoncules et ails de Nice. Les effets obtenus dépendant des espèces, nous avons pensé que les plantes choisies devaient être nombreuses et réparties dans les différents groupes botaniques, tout en donnant la préférence aux végétaux à fleurs blanches, et utilisant moins souvent les fleurs bleues, jaunes ou rouges. Nous avons donc étudié méthodiquement les plantes sauvages des environs d'Amiens, les principales espèces du Jardin botanique, les fleurs de la Société d'horticulture de Picardie, et toutes les variétés ornementales qu'ont bien voulu nous offrir plusieurs amateurs ou professionnels de la région.

Les plantes utilisées appartiennent à 566 espèces classées dans 80 familles différentes.

La plupart des noms scientifiques de ces plantes se trouvent dans les listes de Vilmorin et les Flores régionales (2).

III. **Colorants montant rapidement.** — De 1880 à 1892, F. Goppelsroeder fit de nombreux essais sur « l'ascension des matières colorantes dans des branches coupées ainsi que dans des plantes à racines libres ou enterrées ». Dans ces expériences, 104 matières colorantes artificielles, appartenant à 13 groupes, ont été utilisées sur 80 plantes classées dans 62 genres et 40 familles (1).

Pour nos recherches personnelles, nous avons toujours employé les matières colorantes pures en dissolution aqueuse, de concentration variable. Nous avons reconnu immédiatement que, pour une plante donnée, la faculté d'ascension dépend de la constitution chimique des colorants. De là une première série, d'observations. A titre d'exemple, nous donnerons celles qui ont été faites sur des narcisses blancs :

1. *Bleu méthylène 4 B P*	Néant
2. *Violet méthyle B*	—
3. *Fuchsine By*	—
4. *Safranine GG C*	—
5. *Bordeaux diamine S C*	—
6. *Rouge diamine NO C*	—
7. *Vert brillant By*	—
8. *Orangé II P*	—
9. *Roccelline extra Mo*	—
10. *Vert malachite P*	Couleur monte dans portion de tige.
11. *Anisoline extra Mo*	—
12. *Bleu soluble FS O*	Jolies mouchetures bleues.
13. *Eosine A B*	Tube coloré; des panachures.
14. *Ponceau spécial P*	Jolies panachures sanguines.
15. *Jaune naphtol S By*	Tube coloré en jaune doré.
16. *Fuchsine acide B By*	Périanthe panaché rouge vif.
17. *Vert acide GG By*	Coloration partielle des fleurs
18. *Bleu carmin V M*	Coloration vive en 18 heures.
19. *Tartrazine B*	Belle coloration jaune en 12 h.
20. *Auramine G (D. H.)*	Coloration insignifiante.

Des expériences analogues, faites avec des jonquilles, des anémones, des marguerites, des lilas, des œillets, des stellaires, etc., nous ont permis de diviser les matières colorantes en deux groupes, suivant que l'ascension est nulle ou plus ou moins accentuée.

Avec M. Planchon, nous pouvons dire que toutes les matières colorantes acides peuvent servir pour colorer les fleurs coupées. La rapidité de l'ascension augmente avec la fonction acide ; pour des colorants voisins, l'ascension se fait d'autant mieux qu'il y a plus de groupes AzO^2 ou SO^3H.

Dans les expériences on prendra donc des *colorants pour laine* et, en général, les *marques S* ou *acides* du commerce.

D'après Goppelsroeder, les matières colorantes organiques artificielles qui paraissent les plus aptes à monter dans les plantes sont celles qui suivent :

I. Colorants nitrés : *Acide picrique, jaune de Martius* et *jaune naphtol.*

II. Couleurs azoxy : *Orangé mikado.*

III. Couleurs hydraziniques : *Tartrazine.*

IV. Couleurs azoïques : *Orangé brillant, orangé G, chrysoïdine, ponceau G, ponceau 2 R, ponceau cristallin, tropéoline Y, orangé I, jaune*

(1) Conférence du 23 juillet 1899 à la Société d'horticulture de Picardie, sur la *Coloration artificielle des fleurs.* (*Bulletin de la Société d'horticulture*, juillet 1899). — Conférence à la Société Industrielle, le 25 juin 1900. (*Bulletin de la S. I.* 1900.) — Communications à la Société Linnéenne du nord de la France (*Bulletin de la Soc. Linn.*, t. XIV, p. 274, et t. XV, pp. 98 et 130).

(2) Ph. L. de Vilmorin, *Hortus Vilmorianus.* (Catalogue des plantes ligneuses et herbacées existant dans les cultures de MM. Vilmorin-Andrieux et Cie). — Eloy de Vicq, *Flore de la Somme.* — Bonnet, *Flore parisienne.* — Gaston Bonnier et Layens, *Flore du nord de la France.* — Gillet et Magne, *Nouvelle Flore française.*

(1) Goppelsroeder, *Op. cit.*, pp. 218-237 et pp. 481-545.

de méthanile, rouge pur, azorubine S, ponceau brillant.

V. Dérivés du Triphénylméthane : *Phloxine.*

Au second rang se placent les couleurs suivantes : *coccine nouvelle, orseille rouge A, ponceau S extra, pourpre de Hesse, chrysamine G, vert méthyle, bleu lumière, bleu marine, éosine, violet de méthyle, rose de naphtaline, indigo carmin, jaune de quinoléine et phosphine* (1).

Goppelsroeder a reconnu que « le degré de capacité d'une matière colorante de monter dans les plantes correspond au pouvoir d'ascension qui convient à la même matière colorante pour l'ascension dans le papier filtre » (2).

Les expériences de David Paterson, de E. Knecht et de Goppelsroeder prouvent que les pouvoirs capillaires les plus élevés appartiennent aux couleurs acides et plus spécialement à celles qui renferment le groupe sulfone SO^2H.

Ci-dessous le tableau des vitesses capillaires : *eau, fuchsine acide, vert acide* et *vert naphtol*, 100 ; *orangé* et *jaune fustine*, 92,8 ; *acide picrique*, 85,7 ; *jaune naphtol S*, 82,1 ; *éosine jaune* et *uranine*, 78,5 ; *tropéoline*^{0002} et *écarlate 2R*, 71,4 ; *violet acide* et *éosine* 57,1 ; *bleu alcalin*, 50 ; *rhodamine, tropéoline* et *violet azo*, 42,8 ; *vert malachite*, 35,7 ; *vert brillant*, 28,5 ; *violet méthyle, fuchsine* et *brun phényle* 14,2 (3).

Le phénomène est très complexe lorsqu'on opère avec les fleurs coupées nouvellement ou des tiges pourvues de racines. Comme l'a remarqué M. F. Goppelsroeder, il faut tenir compte du côté physiologique.

Si on veut obtenir, au point de vue ornemental, des résultats satisfaisants, on devra colorer les fleurs le plus rapidement possible. Par expérience, nous avons sélectionné les colorants, afin de ne garder que ceux dont la vitesse d'ascension est le plus considérable.

Ci-dessous les marques les plus intéressantes :

Azogrenadine S (By).
Bordeaux S (A).
Cyclamine BB (R).
Rouge sorbine (B).
Ecarlate brillant 2R double (A).
Ponceau spécial Poirrier (P).
Ponceau 1R (P. Cie).
— 2R (id.).
— 3R (id.).
— 4R (id.).
— en cristaux (B).
Rouge de Biebrich à l'acide 2B et 3G (K).
Fuchsine acide solide (By).
Orangé crocéine (P. Cie).
Eosine à l'acide G (C).
Uranine (A).
Acide picrique (B).
Jaune acide (D. H.).
— au chrome S (K) (1).
Tartrazine (B).
Jaune naphtol S (By).
Vert acide GG (By).
— — JJ extra (C).
— à l'acide (R).
— de Guinée (A).
— Neptune S (B).
— bleu S (B).
— sulfo J (P).
— acide J extra (C).
Azo bleu acide B (M).
Bleu de Biebrich à l'acide K.
— diazine B (K).
— carmin V (M).
— corsé (By).
Violet acide SR (O).
— à l'acide 10B (By).

M. Duchaussoy indique la formule de constitution de plusieurs colorants acides de la liste précédente.

IV. **Observations sur les fleurs coupées.** — Nous examinerons d'abord le cas des fleurs coupées. Celles-ci doivent être très fraîches et mises en expérience le plus tôt possible. D'après F. Goppelsroeder, il se forme « sur la section des masses gommeuses qui bouchent les vaisseaux ; de sorte que, même sous une pression importante, aucune matière colorante ne peut pénétrer dans la tige ». Pour nous, l'ascension des matières colorantes acides est facilitée par l'évaporation qui se produit à la surface des feuilles et des fleurs : si le rameau est plus ou moins fané, l'évaporation est ralentie ou suspendue et la couleur cesse de monter.

« Dans le plus grand nombre des cas, la matière colorante peut se reconnaître extérieurement par la coloration des feuilles, des fleurs et des sections de la tige. » D'autres fois, F. Goppelsroeder vérifiait que la matière colorante avait pénétré dans l'organe, soit par l'examen microscopique des coupes, soit par l'analyse capillaire et l'étude chimique ou spectroscopique de la dissolution alcoolique de cet organe.

« Suivant la constitution des matières colorantes, la sève de la plante, qui contient plus ou moins d'éléments réducteurs, peut hydrogéner celles-ci, de sorte qu'elles ne montent pas comme chromogènes. » C'est alors une destruction apparente de la matière colorante. Avec le *carmin d'indigo*, certains sucs végétaux ont donné de l'*indigo blanc* ; mais en coupant les tiges l'action de l'air a régénéré l'*indigo bleu* (2).

Le microscope montre que les dissolutions des matières colorantes suivent les faisceaux libéro-ligneux.

Dans une éprouvette à pied contenant une dissolution de *violet acide SR* (O), nous mettons

(1) Goppelsroeder, *Op. cit.*, pp. 201-206. La classification des matières colorantes adoptées est celle de l'*Aperçu en forme de tableau des matières colorantes organiques artificielles*, de Gustave Schultz et Paul Julius (Edition de G. Schultz, 1891).

(2) *Ibid.*, pp. 195 et suiv.

(3) Garçon, Encyclopédie universelle des Industries tinctoriales et des Industries annexes. *Fasc.* 54 : Society of dyers and colourists of Bradford (*The Journal of the Society of dyers and colourists*. Vol. IX, 1893 ; XIV, 1898 et XVI, 1900). — Voir le résumé des Notes de David Paterson, Ed. Knecht et Fr. Goppelsroeder, publié dans le Fasc. 54, pp. 81, 133 et 175.

(1) On obtient aussi un beau jaune avec le picrate d'ammoniaque $C^6H^2(Azo^2)^3(O.AzH^4)$.

(2) F. Goppelsroeder, *Op. cit.* pp., 195 à 201.

quelques tiges d'*Iris variegata* : la couleur apparaît en moins de 1 heures dans les pièces du périanthe, le filet des étamines et les lamelles du stigmate pétaloïde. Une section au-dessous de l'ovaire fait voir la couleur dans le faisceau central de la tige. Au milieu de l'ovaire on trouve la couleur dans 4 faisceaux, l'un au centre et les 3 autres dans les nervures médianes des pièces carpellaires.

La matière colorante se dépose ensuite dans les nervures de la corolle ou du périanthe des fleurs.

Avec la *Nivéole d'été* et le *Perce-Neige* on obtient de nombreuses lignes parallèles. Dans le *muguet de mai* comme dans les *Allium* (Ail des Ours, Ail du Midi), les filets des 6 étamines sont colorés ainsi que la nervure médiane des diverses pièces de l'enveloppe florale. L'effet décoratif est remarquable avec l'*Allium neapolitanum*, lorsqu'on utilise des dissolutions de *tartrazine*, de *ponceau spécial*, de *bleu corsé*, de *violet acide*, de *vert de Guinée* ou de *bordeaux S*. En faisant monter un *noir bleu* dans l'*Allium moly* on obtient des lignes noires caractéristiques.

Dans le *Lys de Saint-Bruno*, on colore les 6 filets des étamines et trois nervures parallèles apparaissent dans les six pièces du périanthe. Avec la *Saxifrage granulée*, 5 nervures apparaissent dans chaque pétale; nous n'en avons vu que trois dans *Saxifraga irrigua* et *palmata*.

En plaçant un *cyclamen à fleurs blanches* dans une dissolution de *violet acide R* (*O*), l'ascension de la matière colorante apparaît dès la 2e heure : au bout de 12 heures, la fleur est colorée en violet rouge; la teinte accentuée est uniforme, sauf une bordure de 2 à 3 millimètres restant blanche.

Les spathes de l'*Arum de Richard* sont pourvues de lignes rouges par l'intermédiaire du *bordeaux S* : la coloration, visible après 4 heures, devient intense en moins d'une journée.

Les pédoncules, les écailles de l'involucre et les akènes des Composées se colorent rapidement dans des dissolutions de *vert sulfo J*, de *violet acide R* ou d'*azogrenadine*. Si l'effet est peu décoratif avec la laitue, le tussilage, le pissenlit et la centaurée, il devient très ornemental avec les matricaires et les anthémis à fleurs doubles, les achillées, *coreopsis* et pyrèthres des jardins.

La nuance obtenue peut être une combinaison de la couleur naturelle de la fleur et du colorant employé: en plaçant des jonquilles et des narcisses jaunes dans du *bleu carmin V*, on voit en vert les ramifications des nervures : elles deviennent orangées dans le *violet acide R* ou le *bordeaux S*.

Les feuilles, les tiges, les sépales se colorent aussi facilement: la symphorine et le tilleul commun ont pris une teinte ferrugineuse dans plusieurs préparations. La flouve odorante, le paturin des prés, les phléoles, les agrostis, la houlque laineuse, l'orge des murailles, les amourettes, l'avoine ont donné des épis bleus, verts ou rouges. Une branche d'*eucalyptus*, un rameau d'*échinops*, une tige de *typha* jeune prennent des teintes curieuses dans l'*éosine acide*, le *ponceau spécial*, le *vert de Guinée* ou le *bleu carmin*.

Le *Stachys laineux*, placé dans l'*éosine* ou la *sorbine*, a le limbe des feuilles coloré en rouge, tandis que les poils restent blancs. La *Salvia sclarea* donne aussi des feuillages de fantaisie. A volonté, on pourra modifier la couleur des panachures de certaines spirées des jardins.

Le mélange des couleurs acides permet d'obtenir des nuances variées. Avec la *tartrazine* et le *ponceau spécial* nous avons obtenu toute une gamme de narcisses et de lys orangés, allant du jaune au rouge. On obtiendra des fleurs violettes avec des colorants rouges et bleus. On peut d'ailleurs plonger d'abord le rameau dans une première dissolution, puis dans une autre pour avoir des panachures variées.

Si on mélange un colorant basique et un colorant acide, ce dernier seule monte. Dans des dissolutions d'acide picrique et de fuchsine, un rameau de *Ribes nigrum* se colore en jaune; il est rouge dans un mélange de *phloxine* et de *vert malachite*, d'*éosine* et de *bleu soluble* ou d'*azorubine* et de *bleu méthylène* (1).

Nous avons obtenu des résultats analogues en trempant des branches de tilleul dans des dissolutions mélangées de nombreux colorants organiques, l'un étant acide et l'autre basique.

Nous terminerons ce chapitre en donnant la liste des plantes qui ont servi dans les expériences de Fr. Goppelsroeder. Les tiges fraîches, nouvellement coupées, étaient examinées de trois jours en trois jours pendant plus d'un mois: *Syringa vulgaris*, *Ailantus glandulosa*, *Daphne Mezereum*, *Pyrus communis*, *Acer platanoides*, *Corylus avellana*, *Spiræa opulifolia*, *Ribes sanguïneum*, *Æsculus Hippocastanum*, *Prunus domestica*, *Ribes nigrum*, *Quercus pedunculata*, *Viburnum opulus*, *Fraxinus ornus*, *Deutzia gracilis*, *Cratægus oxyacantha*, *Rosa centifolia*, *Ficus carica*, *Robinia pseudoacacia*, *Tilia europæa*, *Pyrus malus*, *Lonicera tatarica*, *Magnolia Berberis vulgaris*, *Betula alba*, *Hibiscus syriacus* et *Cydonia vulgaris* (2).

Dans une autre série, le savant chimiste a utilisé les espèces suivantes : *Azalea indica*, *Chrysanthemum leucanthemum*, *Dianthus caryophyllus*, *Ægopodium podagraria*, *Camellia*, *Hyacinthus orientalis*, *Cornus mascula*, *Cornus alba*, *Convallaria majalis*, *Narcissus poeticus*, *Primula elatior*, *Rhus cotinus*, *Rhamnus alpina*, *Rhamnus frangula*, *Lysimachia vulgaris*, *Georgina variabilis*, *Geranium*, *Salix myrtilloides*, *Spiræa crispifolia*, *Spiræa ravirescens*, *Genista tinctoria*, *Kerria japonica*, *Populus alba*, *Forsythia viridissima*, *Colutea arborescens*, *Delphinium consolida* et *Syringa persica*.

Dans ses nombreux essais, M. F. Goppelsroeder étudiait avant tout l'ascension des matières colorantes organiques dans les plantes, sans rechercher la coloration artificielle des fleurs, et par suite

(1) Expériences de Fr. Goppelsroeder, *Op. cit.*, p. 231.
(2) Goppelsroeder, *Op. cit.*, pp 218-231.

sans s'occuper des applications ornementales possibles (1).

V. **Expériences sur des Plantes vivantes.** — Nous avons été naturellement conduit à expérimenter sur des plantes vivantes. Le 29 juin 1899 nous arrosons avec une dissolution de *ponceau spécial* un pied de *Spiræa compacta*. La couleur apparaît dès le lendemain dans les fleurs les plus basses. Un autre pied arrosé avec une dissolution d'*éosine* ne donne pas de résultat.

L'année suivante nous expérimentons avec le *bordeaux S*, l'*azogrenadine*, le *ponceau Poirrier* et l'*éosine acide* qui montent très vite dans les fleurs coupées. Les plantes en pots sont les suivantes : *Crocus vernus* (var. à fleurs blanches), *primerère de Chine*, *pensée des jardins*, *myosotis cultivé* et la *Spirée barbe de bouc*. Les pensées et les myosotis, arrosés avec une dissolution de *ponceau*, présentent au bout de 24 heures des effets irréguliers : des fleurs et des feuilles d'un même pied sont colorées; la plupart des rameaux restent intacts.

Pendant 15 jours, la primevère de Chine est arrosée avec le *bordeaux S*, et l'on ne trouve pas de colorant ni dans la tige, ni dans les feuilles, ni dans les fleurs. Les crocus blancs donnent aussi des résultats négatifs : j'ai l'idée *de faire une incision avec la pointe d'un canif ou une simple piqûre avec une épingle* à la base des pédoncules ; quelques jours après, la couleur apparaît sous forme de veinules dans les fleurs correspondantes.

Pour nous *les effets discordants s'expliquent par l'état des radicelles* : si celles ci sont intactes, le colorant n'entre pas dans la plante.

Nous faisons pousser dans l'eau des oignons de jacinthe. Lorsque les racines sont bien développées, nous les introduisons dans une dissolution de *bordeaux S* : au bout de 35 jours il n'y a pas la moindre trace de couleur dans les feuilles.

Nous coupons l'extrémité de quelques racines de jacinthe, dont les oignons avaient été placés sur des carafes remplies d'eau. La plante continue à pousser dans une dissolution d'*éosine acide*. Les fleurs apparaissent. Les racines blessées sont colorées inférieurement. Après avoir été lavées à grande eau, nous les mettons en menus fragments dans de l'alcool qui se colore fortement.

Des oignons comestibles et des tulipes nous ont donné des résultats semblables : *avec des racines intactes les colorants acides ne sont pas absorbés par les plantes vivantes*. Pour obtenir l'ascension de la couleur, il faut rafraîchir le chevelu, c'est-à-dire couper quelques radicelles.

Nous avons aussi obtenu l'ascension de plusieurs couleurs dans des pieds de dahlia et de lilas blanc, dont les tiges avaient été blessées par incision.

Dans les tableaux de Goppelsroeder nous trouvons les observations faites sur 25 *plantes différentes pourvues de racines*, avec 39 colorants différents (2). Pour six especes et 17 colorants, les expériences ont été faites sur *des plantes enracinées dans des pots remplis de terre*. Nous donnons ci-dessous le résumé de ces recherches intéressantes.

En général la concentration des solutions colorantes était très modérée, de façon que les plantes n'en pouvaient souffrir aucunement (1). Pour l'*acide picrique* et la *phloxine*, il y avait 0 gr. 5 de colorant par litre d'eau. Dans le cas de l'*alizarine* en pâte à 20 p. 100, on délayait dans un poids égal d'eau.

Le savant chimiste semble bien avoir vu l'importance de l'état des racines. Opérant avec de l'*acide picrique* sur deux pieds de *Daphne Mezereum*, il a soin d'indiquer que *les racines sont endommagées* : au bout de 3 jours la couleur était montée dans la tige jusqu'à quelques centimètres au-dessous de l'extrémité supérieure (2).

Nous donnerons maintenant les expériences sur des plantes en pot, suivant l'ordre du mémoire de Goppelsrœder.

1. Acide picrique. — Durée de l'essai : 17 jours. — Le 3e jour, il n'y avait rien de visible avec un pot de *marguerite*. Après 5 jours et 5 nuits les pétales sont en partie jaune vif. Après 10 jours on pouvait remarquer distinctement un changement dans la coloration normale des feuilles.

Avec une *jacinthe*, l'expérience dure 28 jours. Seule la couche de terre inférieure est imbibée de la dissolution aqueuse de la matière colorante. Les fleurs sont jaunâtres. L'extrait alcoolique des feuilles restées vertes montre les zones caractéristiques de l'acide picrique.

2. Jaune naphtol S. — Expérience sur *jacinthe* pendant 28 jours. — Les fleurs étaient jaunes à la partie inférieure ; feuilles et tiges vertes.

3. Orangé brillant. — *Jacinthe* pendant 28 jours. — A la fin les fleurs sont entièrement colorées en rose. Aucune coloration visible avec un pied de *marguerite*, au bout de 2 jours : l'extrait alcoolique indique des traces par analyse capillaire.

4. Tropéoline Y. — La *marguerite*, au bout de 2 jours d'essai, est découpée. Réaction capillaire

(1) Goppelsroeder, *Op. cit.*, p. 198.

(2) Les plantes utilisées sont les suivantes : marguerite (*Chrysanthemum leucanthemum* L.), pied de chèvre (*Ægopodium podagraria*), jacinthe (*Hyacinthus orientalis*), muguet de mai (*Convallaria majalis*), bois joli (*Daphne Mezereum*), lysimaque (*Lysimachia vulgaris*), dahlia (*Georgina variabilis*), géranium (*Salix myrtilloides* L., *Primula elatior*), bégonia tubéreux, narcisse blanc (*Narcissus poeticus*), Azalea *mollis*, *Azalea indica*, gueule de lion commune (*Linaria vulgaris* Mill.), œillet (*Dianthus caryophyllus* L.), rosier, noisetier commun (*Corylus avellana* L.), peuplier blanc *Populus alba* L., *Verbena officinalis* L., *Abies excelsa*, pivoine *Paonia officinalis* L.), *Chrysanthemum sinense* L., et quelques espèces non déterminées. Les colorants employés sont : *acide picrique jaune*, *naphtol S*, *orangé brillant*, *orangé G*, *tropéoline Y*, *orangé I*, *rouge solide*, *ponceau brillant*, *ponceau S extra*, *noir pour laine*, *bordeaux G*, *noir bleu B*, *brun Bismark*, *azorubine S*, *azobleu*, *alizarine*, *orange d'alizarine*, *purpurine*, *auramine*, *vert malachite*, *vert brillant*, *fuchsine ordinaire*, *fuchsine acide*, *violet cristallisé*, *vert méthyle*, *violet acide C B*, *bleu Nicholson*, *bleu marine*, *coralline*, *éosine phloxine*, *fluorescéine*, *bleu nouveau*, *bleu méthylène*, *safranine*, *rose de naphtaline*, *bleu solide R*, *vert de quinoléine*, *et phosphine* (Goppelsroeder, *Op. cit.*, pp. 481 à 545).

(1) Goppelsroeder, *Op. cit.*, p. 197.

(2) Goppelsroeder, *Op. cit.*, pp. 483, nos 14 et 15.

visible avec les extraits de la tige et des fleurs. Les feuilles ne donnent rien.

5. Orangé I. — Expérience avec *jacinthe*. — La couche inférieure de la terre est imbibée avec une dissolution aqueuse d'*orangé - naphtol*. Après 28 jours, fleurs roses, calice jaune, tige et feuilles vertes. La dissolution alcoolique des organes séparés montre la matière colorante dans les diverses parties de la plante.

6. Ponceau S extra. — Durée : 28 jours. Plante : *jacinthe*. — A la fin de l'expérience, les fleurs sont jaunes, la tige et les feuilles normalement vertes. Les *dissolutions alcooliques ne donnent rien avec les fleurs et une apparence de réaction pour les feuilles et la tige*.

7. Noir pour laine. — Quelques pieds d'*Azalea mollis* sont plantés dans un pot ; quelques exemplaires sont en boutons. Après 68 jours les boutons sont desséchés ainsi que les feuilles de l'année précédente, tandis que les feuilles récentes apparaissent encore vert clair. La matière colorante indiquée par l'analyse capillaire se trouvait jusque dans les fleurs.

8. Azorubine S. — Des expériences ont été faites avec une *jacinthe* (11 jours), une *marguerite* (2 jours) et une *Azalée* (106 jours). — Après 24 heures, le périanthe de la jacinthe est rose : mais à la fin de l'essai la couleur n'est pas appréciable dans les feuilles. Dans la marguerite, la moelle et l'écorce paraissent rougeâtres, tandis que l'analyse capillaire des autres organes ne donne aucune réaction remarquable. Enfin, avec l'*Azalea indica* on trouve des traces de matière colorante dans l'extrait alcoolique des organes, fleurs, feuilles et tiges.

9. Auramine. — Deux exemplaires d'*Azalea indica* servent, l'un pendant 68 jours, l'autre pendant 102 jours. Ce dernier avait des *fleurs blanches*. Pour les 2 pieds, la matière colorante est trouvée, par analyse capillaire, dans la dissolution alcoolique de la tige, des boutons et des feuilles anciennes et nouvelles. Une jacinthe est enracinée dans un pot : la couche inférieure de la terre est imbibée d'une dissolution d'*auramine*. La couleur est apparente dans les fleurs, surtout dans les plus jeunes ; on la retrouve par l'analyse des extraits de la tige et des feuilles qui étaient restées vertes.

10. Vert malachite. — Le *Dianthus caryophyllus*, *Ægopodium podagraria* L., *Convallaria majalis*, *Primula elatior*, *Daphne Mezereum*, placés, avec ou sans racines, dans la dissolution pendant 36 jours, n'ont présenté aucune coloration remarquable. C'était à prévoir, selon nous, d'après la composition chimique. Des *jacinthes* en pot ne présentent rien d'anormal ; au bout de 36 jours il n'y a pas de colorant dans la tige et les écailles de l'oignon. Un peu de vert est visible dans les racines. Une *marguerite* ne donne pas de coloration après 55 jours.

11. Fuchsine. — Diverses plantes, pourvues de racines, présentent des résultats variables. Une coloration rouge se montre seulement, au bout de 8 jours, au-dessus des racines du *noisetier commun* ; elle est visible dans les racines de deux *jacinthes*. Des morceaux de racines de *Daphne*, placés à l'air, deviennent rougeâtres. Les racines du *peuplier blanc* sont intérieurement rouge fuchsine. Enfin une *marguerite* enracinée dans de la terre n'a donné aucune réaction caractéristique.

12. Bleu marine. — Au bout de 106 jours, *résultat négatif* avec *Azalea indica*.

13. Éosine. — Résultats discordants avec *Azalea indica*. Deux exemplaires sont mis à l'essai pendant 36 jours : dans le premier, la matière colorante se trouve dans la tige et non dans les fleurs ; dans le deuxième, celles-ci furent veinées de rouge. Une troisième expérience dure 106 jours : il n'y a presque plus de fleurs ni de boutons. *La matière colorante ne fut pas reconnue à l'état de trace dans les divers organes*. Des *Chrysanthemum* sont examinés après 16 ou 17 jours. Dans l'un 4 fleurs sont en partie rosées ; une autre incolore contient des traces d'*éosine*. Un beau et grand pied a des fleurs très fraîches d'un blanc pur. Un troisième pied a dans les pétales quelques canaux rougeâtres, tandis que les feuilles et la tige ont conservé une teinte verte. Avec des *jacinthes*, les fleurs sont devenues jaunes, les tiges et les feuilles restent vertes ; les radicelles d'un exemplaire apparaissent rouges. Dans un pied de *muguet de mai*, conservé 41 jours, l'analyse capillaire indique un peu de couleur dans les bourgeons, et pas de traces d'*éosine* dans la tige, les feuilles et les fleurs desséchées.

14. Phloxine. — Après 106 jours, on ne trouve pas de matière colorante dans les organes d'un *Azalea indica*, dont les fleurs sont restées blanches. Au contraire, la couleur pénètre dans un pied de *Chrysanthemum* : la couche inférieure de la terre du pot était imbibée avec une dissolution de 0 gr. 5 de *phloxine* par litre d'eau : au bout de 24 heures, la couleur apparaît dans les pétales : ceux-ci sont pourvus de nervures roses, les feuilles et la tige étant rougeâtres. Un autre pied de *Chrysanthemum* ne présente aucune coloration, après 4 jours d'essai analogue. L'expérience dure 18 jours avec un troisième exemplaire de la même plante ; après 11 jours, il y a des traces de rose à quelques fleurs, et rien aux feuilles : vers la fin la tige est colorée sur toute sa longueur. Des traces de colorant sont observées sur deux pieds de *jacinthe* après 11 ou 28 jours.

15. Fluorescéine. — Un pied d'*Azalée* est observée pendant 106 jours. Les feuilles anciennes sont desséchées ; les nouvelles sont vert clair, les fleurs sont blanches. Par l'analyse capillaire, on trouve des traces de matière colorante dans quelques boutons à fleur.

16. Rose de Naphtaline. — Dans un pied enraciné de *pivoine* la couleur a un peu monté dans la tige. Avec la jacinthe, une primevère et une azalée, pourvues de racines, le *rose de naphtaline* est monté dans les tiges, mais pas dans les fleurs, après des essais de 36 jours.

17. Phosphine. — Les expériences sont faites avec *Azalea indica* (106 jours), *Chrysanthemum sinense* (17 jours) et la *jacinthe* (28 jours). La pre-

mière plante a des fleurs blanches, la seconde des fleurs rougeâtres et la troisième des fleurs rouge vif. Par l'analyse capillaire on reconnaît la présence du colorant dans divers organes (1).

L'ensemble de ces résultats montre que sur les pieds vivants enracinés la coloration artificielle des fleurs ne peut être faite à coup sûr et régulièrement. Dans certains cas « la matière colorante, en pénétrant dans la délicate structure de la plante, trouble la fonction physiologique et fait flétrir les fleurs ».

Pour nous, les colorants acides qui montent si facilement dans les tiges coupées, ne pénètrent pas dans les plantes vivantes si les racines sont absolument intactes. Les effets discordants s'expliquent par de petites lésions aux radicelles ou à la partie souterraine de la tige.

VI. **Applications ornementales.** — Dès le début de nos recherches, nous avons visé les applications possibles de l'effet ornemental obtenu dans quelques cas particuliers.

Notre champ d'action était vaste, puisque les 2.802 plantes de la *Flore française* sont ainsi réparties d'après la couleur des fleurs :

Jaunes	814
Blanches	687
Rouges	505
Vertes	313
Bleues	157
Variables	136
Violettes	122
Multicolores	68

Notre pouvoir est maximum avec les fleurs blanches auxquelles nous donnerons toutes les couleurs, mille fois variées, par l'ascension capillaire des matières colorantes en dissolution.

Les fleurs jaunes seront panachées de vert avec un bleu ; elles prendront des nuances orangées avec un rouge. C'est ainsi que la Jonquille des jardins, le Trolle d'Europe, le Populage des marais et le Narcisse jaune ont donné de jolies fleurs avec la *fuchsine acide* (*By*), l'*azorubis S* (*A*), le *violet acide R*, le *bordeaux S*, le *ponceau 3 R*, le *bleu carmin V*, le *vert de Guinée*, le *vert acide J*, le *vert bleu S*.

Des œillets roses sont devenus panachés avec le *bleu carmin V*.

Les *Mimosa* du Midi et l'*Acacia Dodoneifolia* ont eu leurs pompons verts ou orangés avec le *carmin V*, le *vert acide JJ* et le *bordeaux S* ; les filets des étamines sont seuls colorés au-dessous de l'or des anthères, le tout d'un effet très gracieux.

Des dahlias simples, à fleurs panachées de jaune et de rouge, ont donné des panachures nouvelles, par combinaison des couleurs naturelles avec le *bleu carmin V* et le *ponceau spécial*.

Les *Iris alba*, *sambucina* et *variegata* sont devenus étranges avec le *vert acide J* et le *violet acide 10 B*.

L'effet ornemental a été obtenu par un nombre limité de lignes, constant dans une espèce donnée. C'est le cas du lys de Saint-Bruno, du *Phalangium liliago* et de l'ail de Nice à fleurettes blanches Nous n'avons que l'embarras du choix des colorants pour obtenir des nuances délicates pouvant être groupées avec art.

D'autres fois, les fleurettes blanches initiales sont très abondantes et nous aurons, par la coloration artificielle, de jolis bouquets avec des fleurs très communes des champs ou des prés. C'est ainsi qu'avec la carotte sauvage nous avons eu des ombelles multicolores. Le Galéga officinal, la ptarmique, l'*Achillea tinctoria* et l'*Achillea Dracunculoïdes* ont donné en quelques heures des fleurettes ornementales avec la *tartrazine*, l'*éosine acide G*, le *vert acide J*, le *ponceau Poirrier*, le *violet acide R*, le *violet 10 B*. Le lilas blanc, le troëne des jardins, l'aspérule odorante, le *Stellaria holostea* ont donné des fleurs aussi belles que variées.

L'ortie blanche deviendra gracieuse avec l'*acide picrique* ou l'*éosine*. Avec celle-ci, le cyclamen blanc prend des stries rosées formant une petite bandelette à 2 millimètres de la bordure des fleurs.

Des effets remarquables sont obtenus avec la *Freesia refracta*, la digitale blanche, la scabieuse du Caucase, le pavot blanc des jardins, la grande marguerite, le pommier d'ornement, le cerisier à fleurs doubles des horticulteurs, etc.

Le perce-neige, la nivéole d'été, le muguet de mai seront rayés en une heure par l'*éosamine B*, l'*érythrosine*, le *vert bleu S*, le *vert Guinée*, le *violet acide 10 R*, le *bleu carmin V* et la *fluorescéine*.

Les clématites à grandes fleurs blanches sont veinées de rose en 3 heures avec le *ponceau spécial*.

Pendant nos conférences de vulgarisation à la Société industrielle d'Amiens ou à la Société d'horticulture de Picardie, nous avons métamorphosé, en moins d'une heure, des pyrèthres à grandes fleurs, la camomille à fleurs doubles et la barbe de bouc (*Spiræa Aruncus*). Les couleurs montent très vite si on utilise l'*éosine G*, le *violet acide R*, le *ponceau spécial Poirrier*, la *tartrazine* et le *bleu carmin*.

Si la fleur est volumineuse, on pourra obtenir des modifications heureuses. Avec les *pivoines blanches* les teintes du *vert acide*, du *jaune de tartrazine*, du *bleu carmin* ou du *bleu corsé* donneront des effets gracieux et inattendus.

Nous avons obtenu de magnifiques bouquets en partant du narcisse blanc ou de la grande marguerite des jardins ; mais les plus merveilleux résultats ont été réalisés en transformant des rameaux de *lys blancs*. Ceux-ci doivent être coupés au début de l'épanouissement des premières fleurs. Le *ponceau spécial*, le *violet rouge*, l'*azogrenadine*, le *bleu carmin vert*, le *jaune de tartrazine*, le *jaune acide*, le *vert de Guinée*, l'*éosine acide G* donneront en une heure ou deux des nuances variées, des rouges éclatants, des roses chair, des teintes améthyste, des bleus pâles, etc. On arrêtera l'immersion dans les dissolutions colorées lorsque

(1) Goppelsroeder, *Op. cit.*, pp. 481 à 545.

les fleurs ouvertes présenteront des stries appréciables. La couleur continuera à monter en plaçant les rameaux dans un vase rempli d'eau. L'effet décoratif sera obtenu dans le groupement des couleurs suivant la loi du contraste observée par Chevreul. D'après la température, la fraîcheur du rameau, la nature du colorant, la durée de l'expérience pourra varier de 1 heure à 12 heures. Nos lys multicolores se conservent très longtemps, avec toute leur fraîcheur, les boutons s'ouvrant peu à peu colorés et parfumés.

Des graminées pourront aussi être utilisées par la coloration des feuilles ou des épis; rappelons la flouve odorante, l'orge des murailles et le tremble-tremble de nos prairies. L'*éosine*, le *ponceau Poirrier*, le *vert acide*, la *tartrazine* ont coloré les épis de l'*Agrostis vulgaris*, *Phleum asperum* et *Calamagrostis montana*. Les effets les plus gracieux sont obtenus avec les jeunes plumets de l'herbe des Pampas (*Gynerium argenteum*) : les pédicelles se colorent au-dessous des épillets argentés. L'ensemble de l'inflorescence peut se conserver des mois entiers, après dessiccation.

Les feuilles du tilleul, du mélilot, de l'eucalyptus, de la symphorine, du peuplier blanc sont colorées par l'*éosine* et prennent des teintes ferrugineuses ou purpurines avec le *ponceau spécial*. Les feuillages panachés sont modifiés par l'*azogrenadine*. Avec le *Stachys laineux* le limbe de la feuille se colore, tandis que les poils restent blancs, le tout produisant des teintes intéressantes avec le *bleu carmin V*, le *vert acide J*, l'*éosine G* et le *violet acide R*.

Nous avons cherché des doubles colorations en plaçant les tiges successivement dans deux dissolutions : *violet acide R* et *vert Guinée*, ou *bordeaux S* et *bleu corsé*. Les œillets mignardises, les narcisses blancs et les lys ont donné de bons résultats. Les pyrèthres des jardins à fleurs blanches deviennent orangées en plaçant les tiges une heure dans la dissolution de *ponceau* et une heure dans la *tartrazine*. Celle-ci, additionnée plus ou moins d'*éosine acide*, nous a donné des nuances modes très ornementales.

Mentionnons encore l'action du *bordeaux S* sur *Menyanthes trifoliatum*, du *vert acide J* sur *Viola cornuta*, du *rouge chromazone* et du *vert Neptune S* sur *Ranunculus repens*, du *ponceau* 10 *RB* et du *violet acide* 10 *R* sur les feuilles et les fleurs de l'*Astrantia major*, du *ponceau* 3 *R* ou 4 *R* sur l'*Ornithogale Dame de onze heures*, du *rouge de Biebrich à l'acide* 2 *B* ou 3 *B* (K) sur *Tulipa silvestris* à fleurs jaunes. Sur les *jacinthes blanches*, une foule de colorants, parmi lesquels nous relevons le *bleu diazine B* (*K*), le *jaune acide* (*DH*), le *ponceau cristallisé* (*B*), le *bleu soluble FS*, le *vert acide JJ extra*, l'*éosine A*, la *fuchsine acide B*, ont donné d'excellents résultats.

Nous avons aussi fait de nombreux essais sur des roses. La plupart se sont fanées au contact de nos mixtures. Cependant la *Coquette des blanches*, la *Merveille de Lyon* et *Mme Alfred Carrière* se sont laissé colorer en jaune par la *tartrazine*; la *Reine des blanches* s'est teinte dans le *vert acide J*; le *violet* 10 *B* a transformé *Mme Pierre Oger* en rose bleue.

Nous n'avons pas la prétention d'avoir rendu la fleur plus belle, ni d'entrer en lutte avec ce jardinier autrichien cultivant, dit-on, avec succès la *Rose bleue*.

NOUVELLES COULEURS

Jaune pour drap GN (*Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, Werk Oehler*).

(*Ech.* n° 49.)

C'est un colorant pour drap. On teint avec 1 p. 100 colorant, 10 p. 100 sulfate de soude et 3 p. 100 acide sulfurique.

On entre à 50° C., monte peu à peu au bouillon que l'on maintient 1 heure. Quand le bain est complètement épuisé, on chrome dans le bain avec 1 p. 100 bichromate. Avant d'ajouter ce dernier, il faut avoir soin de laisser tomber la température jusqu'à environ 70° C., on remonte ensuite lentement au bouillon, on y reste de trente à quarante minutes. Les qualités des teintures du *jaune pour drap GN* sont bonnes sous tous les rapports; foulées normalement, elles ne dégorgent ni sur la laine ni sur le coton blanc. La solidité à l'eau, au potting, au décatissage, au repassage et à l'acide est bonne; celle à la lumière est excellente. Les fils de coton ou de soie sont à peine teints.

Oxy-grenat au chrome B (*Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, Werk Oehler*).

(*Ech.* n° 51.)

La méthode de teinture, pour cette couleur, est la même que celle du *jaune pour drap GN*. On teint avec 3 p. 100 *oxy-grenat au chrome B*, 10 p. 100 sulfate de soude, 2 p. 100 acide acétique et 2 p. 100 acide sulfurique. On chrome de la même façon, avec 1,5 p. 100 bichromate.

Les teintures sont de bonne qualité et montrent surtout une très bonne solidité au foulon, au potting, à la lumière, au décatissage et au repassage. Les fils d'effets de coton sont assez bien réservés, la laine blanche est teinte.

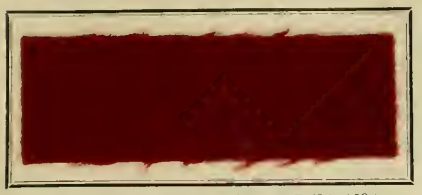
Oxy-grenat au chrome R (*Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, Werk Oehler*).

(*Ech.* n° 53.)

La méthode de teinture est la même que celle du *jaune pour drap GN*. On prend 3 p. 100 *oxy-grenat au chrome R*, 10 p. 100 sulfate de soude et 2 p. 100 acide acétique. Puis, après une heure

N° 49. — **Jaune pour drap GN** (1 0/0) [*O.*]

N° 50. — **Oxy-violet au chrome R** (3 0/0) [*O.*].



N° 51. — **Oxy-grenat au chrome R** (3 0/0) [*O.*].

N° 52. — **Oxy-bleu au chrome 2 R** (4 0/0) [*O.*].

N° 53. — **Oxy-grenat au chrome B** (3 0/0) [*O.*].

N° 54. — **Oxy-bleu au chrome B** (4 0/0) [*O.*].

N° 55. — **Oxy-brun au chrome V** (3 0/0) [*O.*].

N° 56. — **Oxy-noir au chrome F** (5 0/0) [*O.*].

N° 57. — **Brun noir thiophor NR** (8 0/0) [*J.*].

N° 58. — **Brun solide au chrome V** (3 0/0) [*A.*].

N° 59. — **Brun solide au chrome B** (3 0/0) [*A.*].

N° 60. — **Vert chromoxal B** (3 0/0) [*A.*].

d'ébullition, on ajoute au bain 2 p. 100 acide sulfurique, puis après épuisement 1,5 p. 100 bichromate.

Les qualités de cette couleur sont les mêmes que celles de l'*oxy-grenat au chrome marque B*.

Oxy-bleu au chrome 2 R (*Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, Werk Oehler*).

(*Ech.* n° 52.)

Le procédé de teinture est le même que pour l'*oxy-bleu au chrome B*. On prend 4 p. 100 *oxy-bleu au chrome 2 R*, 3 p. 100 acide acétique 8° B. et 2 p. 100 acide sulfurique que l'on ajoute seulement après une ébullition d'une heure. Chromer avec 1,5 p. 100 bichromate. Les qualités de cette couleur sont à peu près les mêmes que celles de l'*oxy-bleu au chrome B*.

Oxy-bleu au chrome B (*Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, Werk Oehler*).

(*Ech.* n° 54.)

On teint avec 4 p. 100 *oxy-bleu au chrome B* et 3 p. 100 acide acétique, à 8° B.

Après une ébullition d'une heure, on épuise le bain en ajoutant 2 p. 100 d'acide sulfurique. Ensuite on laisse tomber la température jusqu'à environ 70° C., et ajoute alors 1,5 p. 100 bichromate de potasse et monte de nouveau lentement au bouillon que l'on maintient quarante-cinq minutes. L'*oxy-bleu au chrome B* teint également la laine chromée au préalable, de cette façon les nuances sont plus pures, mais un peu moins sodides au foulon et au potting. L'*oxy-bleu au chrome B* est bien soluble, le bain de teinture s'épuise très bien et égalise assez bien. Les teintures sont solides au foulon, au potting, à l'eau, au décatissage et à la lumière. Les effets de coton sont assez bien réservés.

Oxy-brun au chrome V (*Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, Werk Oehler*).

(*Ech.* n° 55.)

La méthode de teinture est la même que celle du *jaune pour drap G.N.* On prendra 3 p. 100 *oxy-brun au chrome V*, 10 p. 100 sulfate de soude, 3 p. 100 acide sulfurique 66° B. On chromera après teinture avec 1,5 p. 100 bichromate de potasse.

La solidité à la soude, à l'acide, à la lumière, au décatissage au soufre et au potting est très bonne. Les teintes, foulées normalement, ne dégorgent ni sur laine ni sur coton blanc. La solidité à l'eau est bonne, le coton n'est pas teint et la laine très peu.

Oxy-violet au chrome R (*Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, Werk Oehler*).

(*Ech.* n° 50.)

La méthode de teinture est la même que celle de l'*oxy-bleu au chrome B*. On prend 4 p. 100 *oxy-violet au chrome R*, 3 p. 100 acide acétique à 8° B., 2 p. 100 acide sulfurique. Après une ébullition d'une heure on ajoute 1,5 p. 100 bichromate de potasse.

La solidité des teintes au foulon, au potting, à l'eau, au décatissage, à la chaux, au repassage, aux acides et à la lumière est aussi bonne que celle des marques de bleu.

Oxy-noir au chrome F (*Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Werk Oehler*).

(*Ech.* n° 56.)

On prend 5 p. 100 *oxy-noir au chrome F* et 3 p. 100 acide acétique à 8° B.

On entre le tissu à 50° C., monte au bouillon après une heure. On épuise le bain complètement en ajoutant : 1 p. 100 acide sulfurique. Avant d'ajouter 1,5 p. 100 bichromate, on laisse tomber la température du bain de teinture jusqu'à environ 70° C., puis on remonte ensuite de nouveau lentement au bouillon, on y reste 30 à 40 minutes. Les teintures sont très solides sous tous les rapports. La solidité au foulon normal, à l'eau, à l'acide, au repassage et à la lumière est très bonne, celle au potting bonne. Les fils d'effets en coton ou en soie sont à peine teints.

Brun noir thiophor NR extra (*Carl. Jäger*).

(*Ech.* n° 57.)

Voir *R. G. M. C.*, n° 148, avril 1909, p. 101.

Errata : Sur la carte n° 4 du n° 148, il faut lire : n° 46, Olive thiophor BG, et n° 47, Bronze thiophor 5 G.

Bruns solides au chrome V et B (*Act. Gesell. für Anilin-Fabrik.*)

(*Ech. n*os 58 *et* 59.)

Ces bruns sont destinés à la teinture de la laine en bourre, peignée ou filée, éventuellement des tissus de laine, s'ils n'ont pas d'effets de coton.

On teint sur bain garni avec 4 p. 100 de colorant, 10 p. 100 de sulfate de soude en cristaux et 5 p. 100 acide acétique (30 p. 100) ; on entre la marchandise, à 60-70° C., et porte au bouillon en une demi-heure, on laisse bouillir une demi-heure et ajoute alors 1 p. 100 acide sulfurique (dilué au préalable) et laisse bouillir encore une demi-heure.

On chrome ensuite avec 3 p. 100 bichromate de potasse pendant trois quarts d'heure au bouillon, sur le même bain, puis rince. Les bains s'épuisent bien.

Avec une quantité d'acide sulfurique plus grande que celle indiquée ci-dessus, on obtient une nuance plus rouge, sans toutefois que la solidité s'en ressente.

Au lieu de teindre sur acide acétique, puis acide sulfurique, on peut teindre sur acide acétique seul ou sur acide formique. Pour l'épuisement du bain monté avec 5 p. 100 de colorant, il faut : 10 p. 100 acide acétique à 30 p. 100 ou 5 p. 100 acide formique à 25 p. 100.

L'emploi de vases en cuivre ou en laiton rougit les nuances, l'addition, au bain, de sulfocyanure d'ammonium n'empêche pas cette action.

Le plomb ternit et jaunit les nuances, le fer décompose les colorants, le zinc et l'étain sont sans influence.

La solidité à la lumière et à l'air est très bonne ainsi que celle au lavage et au foulon. Les nuances résistent bien aux alcalis, aux acides et au décatissage, moins bien au frottement. Au carbonisage, la nuance rougit mais revient au ton primitif, après lavage. Bonne résistance au soufrage, assez bonne à la surteinte.

Vert chromoxal B (*Act. Gesell. für Anilin-Fabrikation*).

(*Ech.* n° 60.)

Le vert chromoxal se teint sur bain d'oxalate d'ammoniaque, on chrome ensuite ; il est recommandé, pour la teinture en nuances solides, de la laine en bourre, peignée ou filée, et même en pièces, s'il n'y a pas d'effets de coton à réserver.

On teint avec 1,5 à 3 p. 100 de colorant et 6 p. 100 d'oxalate d'ammoniaque. Le colorant est dissous dans une partie de ce bain, et la solution est versée dans le reste du bain que l'on porte au bouillon. On teint d'abord en arrêtant la vapeur, puis fait bouillir à nouveau. Au bout d'une heure de bouillon, on ajoute, pour 3-4 p. 100 de colorant, 1 p. 100 acide sulfurique (étendu au préalable), on laisse encore bouillir une demi-heure, puis chrome avec 2 p. 100 bichromate de potasse au bouillon, pendant trois quarts d'heure, sur le même bain. Les bains de teinture s'épuisent.

Les teintures directes sont noir vert et solides au lavage. Il faut éviter un excès d'acide sulfurique, qui agirait sur la nuance.

On peut teindre dans des récipients ou sur appareils en cuivre, la nuance ne bleuit que légèrement ; par contre le fer détruit le colorant.

La résistance à la lumière, à l'air et au lavage est très bonne. Un bon foulon ordinaire n'altère pas la nuance, la laine blanche n'est pas teinte. La résistance à l'eau bouillante est moyenne, elle s'améliore par l'addition d'acide. La solidité aux alcalis, aux acides, au frottement, au décatissage et à la surteinte est bonne. Par le carbonisage, la nuance bleuit légèrement et se ternit, mais au lavage la nuance initiale reparaît.

On peut combiner le *vert chromoxal B* avec le *jaune solide au chrome R*, *le jaune métachrome 2 R extra* et le *rouge solide colombie F*, mais on ne peut utiliser le mordant métachrome.

Galloviridine G (*Farbenf. v. F. Bayer*).

(*Ech.* n°s 61 et 62.)

La *galloviridine* G donne, avec l'acétate de chrome, des nuances vertes solides au savon et à la lumière ; en teinture sur mordant de chrome, elle se laisse rongeer en blanc pur par le chlorate.

Voici les formules pour impression directe en deux tons :

Nuance foncée.

30 gr.	*galloviridine G* dissous dans
190 —	eau, ajouter
650 —	épaississant F
30 —	acide acétique à 6° B.
100 —	acétate de chrome à 20° B.
1.000 gr.	

Nuance claire.

250 gr.	couleur foncée coupée avec
625 —	épaississant F
125 —	eau
1.000 gr.	

Vaporiser 1 heure, sans vapeur, passer en craie, malter, savonner.

Pour les nuances à ronger, on foularde le tissu avec :

45 gr.	*galloviridine G*
700 —	eau
30 —	glycérine
100 —	acétate de chrome à 20° B.

Porter à 1 litre.

On sèche, vaporise une demi-heure et imprime les rongeants au chlorate :

Rongeant blanc.

182,5 gr.	chlorate de soude
284,8 —	british gum
261,6 —	eau
74,8 —	kaolin
51,5 —	eau
10,3 —	ferricyanure de potassium.
20,8 —	acide citrique en poudre
72,4 —	citrate de soude à 30° B.
41,3 —	eau
1.000 gr.	

Rongeant rouge.

290 gr.	*hélio rouge solide RL extra pâte*
10 —	*rhodamine B*
50 —	eau
450 —	rongeant oxydant M
200 —	albumine 1 1.
1.000 gr.	

Rongeant oxydant M

421,1 gr.	épaississant K (amidon et adragante)
38,8 —	eau
30,2 —	kaolin
194,1 —	chlorate de soude
215,7 —	blanc fixe pâte à 75 p. 100
16,0 —	ferricyanure de potassium
84,1 —	acide tartrique en poudre
1.000 gr.	

Après l'impression des rongeants, on vaporise 7 minutes au Mather-Platt, et lave.

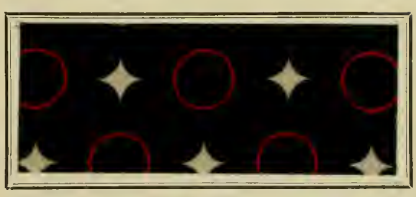
Verts colombie B, 3 B et G (*Act. Gesell. für Anilin-Fabrikation*).

(*Ech.* n°s 63, 64 et 65.)

Ce sont des colorants substantifs, qui se distinguent de l'ancien *vert colombie*, par des nuances plus pures et plus vives, les propriétés restant les mêmes.

Ils sont employables pour toutes les fibres végétales et aussi la mi-laine, en teignant à 90° C, avec

N° 61. — **Galloviridine G** sur mordant de chrome [*By.*].



N° 62. — **Galloviridine G** avec rongeants au chlorate [*By.*].

N° 63. — **Vert colombie B** (3 0/0) [*A.*].

N° 64. — **Vert colombie G** (3 0/0) [*A.*].

N° 65. — **Vert colombie 3 B** (3 0/0) [*A.*].

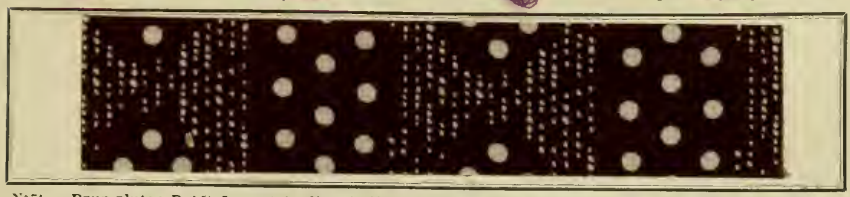
N° 66. — **Vert nitrazol diamine GF** [*C.*].

N° 67. — **Diazonoir solide V** (8 0/0) [*By.*], développeur *H*.

N° 68. — **Diazonoir solide V** (8 0/0) [*By.*], développeur *A*.

N° 69. — **Bordeaux ciba** [*A.*].

N° 70. — **Héliotrope ciba** [*A.*].



N° 71. — **Brun pluton R** (2,5), **Jaune toluylène G**, développés à la diazoparanitraniline et rongés à la **rongalite C** [*By.*].

les marques B et 3 B, de préférence. La soie est teinte un peu moins foncé que le coton.

La teinture peut s'effectuer dans des vases métalliques (la marque G se ternit légèrement). Le bain est garni avec 20 p. 100 sullate de soude calciné, on teint 1 heure à 90° C. Avec la marque G, on peut ajouter au bain 1 à 2 p. 100 carbonate de soude calciné, avec les marques B et 3B il faut éviter ce sel, qui affaiblirait la nuance.

La résistance des teintures à la lumière, à l'air et au lavage est modérée. Les acides minéraux ternissent un peu les nuances, mais pas les acides organiques. Au décatissage, au frottement, au magasinage, au repassage, les teintures sont suffisamment solides.

Vert nitrazol diamine GF et BB (*Cassella et Manuf. Lyon.*)

(*Ech.* n° 66.)

La nuance de ces nouveaux verts est plus vive que celle de l'ancienne marque G (*R. G. M. C.*, t. XII, 1908, échantillon n° 129). La teinture s'effectue dans un bain renfermant 0,5 à 1 p. 100 carbonate de soude et 10 à 20 p. 100 sulfate de soude calciné. Après teinture, on rince et combine avec le *nitrazol C* ou la diazoparanitraniline. Les nuances se laissent ronger à l'hyraldite.

Bordeaux ciba B et Héliotrope ciba B (*Société pour l'Industrie chimique*).

(*Ech.* n^es 69 et 70.)

Ces deux colorants complètent la série des colorants *ciba*, dont on connaît l'intérêt.

La nuance du *bordeaux ciba B* est rouge bleuâtre ; elle peut être combinée aux autres colorants *ciba* : en particulier, avec le *rouge ciba*, elle fournit des teintes genre *bordeaux α-naphtylamine*.

L'*héliotrope ciba B* fournit des nuances mauve tendre, plus bleuâtres que celles des *violets ciba* et semblables à celles du *violet d'alizarine* dont elles ont la solidité.

Les deux colorants sont recommandés pour la teinture et l'impression du coton, tissé ou filé. Sur laine et sur soie, on peut les employer pour nuancer les autres colorants *ciba*.

Teinture : *a) sur coton.* — On prépare la cuve de la façon suivante :

Pour tons moyens : Bien empâter 1 kilogramme de colorant avec 1 kgr. 75 de solution de soude caustique à 36° B. et un peu d'eau chaude ; diluer l'autre moitié de la solution de soude caustique (1 kgr. 75) avec 15 à 20 litres d'eau *froide* et y ajouter, petit à petit, 3 kgr. 5 d'hydrosulfite de soude en poudre à 80-85 p. 100.

Mélanger le colorant empâté avec la solution d'hydrosulfite obtenue et 30 à 40 litres d'eau chaude, et faire bouillir le tout lentement. On laissera ensuite reposer pendant une demi-heure ; puis on ajoutera la solution du colorant réduit, au bain de teinture, chauffé à 40-50° C. ; éviter une température plus élevée.

L'*eau calcaire* sera corrigée par une addition de solution de soude caustique ; on ajoutera également, à la cuve, 1 gramme d'hydrosulfite de soude, en poudre, par litre d'eau.

Les *filés* — particulièrement les mercerisés — se teignent de préférence sur bâtons coudés, avec addition de un demi-gramme de sulforicinate de soude, par litre de bain. La marchandise débouillie est entrée dans la cuve et lissée comme à l'ordinaire. On tord ensuite, secoue et laisse oxyder à l'air, pendant un quart d'heure à une demi-heure. Après l'oxydation, on rince et développe.

On peut aussi teindre en plusieurs passages, en laissant oxyder après chaque passe.

Pour la *teinture sur pièce*, on emploie, pour les *tons clairs*, le jigger muni de rouleaux exprimeurs ou le jigger d'immersion : pour les *tons foncés*, on prendra de préférence la machine à la continue. Pour les étoffes difficilement pénétrables, ainsi que pour l'article réserve, on emploiera la cuve à champagne.

Après la teinture, on exprime, oxyde par un passage sur rouleaux et développe.

Développement : Après oxydation et rinçage, on savonne au bouillon, pendant 20 minutes, avec addition de 2 à 4 grammes de savon et 1 à 2 grammes de soude calcinée par litre. Au lieu de savonner, particulièrement pour la teinture sur appareils, on peut aussi passer dans un bain chauffé à 80-90° C., contenant 1 à 2 p. 100 de bichromate et 1 à 2 p. 100 d'acide acétique. L'acide acétique peut être remplacé par l'acide sulfurique ou l'acide formique.

b) sur laine. — Pour la teinture de la laine on prendra le colorant en pâte, que l'on réduira avec le quart de son poids de soude caustique et d'hydrosulfite de soude en poudre.

La cuve de teinture est additionnée, au préalable, d'un gramme d'hydrosulfite de soude en poudre, par litre, et d'un peu de soude caustique et chauffée ensuite à 40° C. ; puis on y ajoute une quantité suffisante de cuve-mère, pour qu'il y ait 2 grammes de colorant par litre dans la cuve de teinture.

La laine est entrée, mouillée ; on teint pendant 20 minutes, à 40-50° C., exprime ou essore, et laisse oxyder pendant un quart d'heure à l'air. Après le second passage, on procède de la même façon, on rince et développe à 40-50° C., avec de l'eau acidulée avec 3 centimètres cubes d'acide sulfurique 66° B. par litre, ou d'acide formique à 85 p. 100.

Soie. — Elle se teint de la même façon que la laine.

Impression : *a) bordeaux ciba B en pâte.*

400 gr.	*bordeaux ciba B en pâte*
270 —	épaississant AG
50 —	glycérine
200 —	soude caustique 36° B. : on chauffe 10-15 minutes, en agitant ; ensuite on y ajoute, à 50° C.
80 —	hydrosulfite NF concentré.
1.000 gr.	

Épaississant AG.

80 gr. amidon
520 — eau
400 — gomme industrielle

1.000 gr.

b héliotrope ciba B en pâte.

200 gr. *héliotrope ciba B en pâte*
500 — épaississant DS
50 — glycérine
50 — carbonate de potasse : on chauffe jusqu'à dissolution du carbonate : puis on ajoute, à 50° C.
200 — hydrosulfite NF concentré.

1.000 gr.

Épaississant DS.

450 gr. dextrine
200 — eau
300 — gomme Sénégal 1.000 : 2.000

1.000 gr.

Après l'impression, on sèche et passe ensuite 2 à 3 minutes, à 100-103° C. (pour le *bordeaux ciba B*, 4 à 5 minutes, à 105-108° C.), au Mather-Platt. On rince et savonne au bouillon avec 2 à 4 grammes de savon de Marseille et 1 à 2 grammes de soude calcinée par litre. On passe, à chaud, en bain de bichromate de potasse, à 5 grammes par litre.

L'impression des deux colorants, avec le *procédé au glucose*, donne des impressions plus corsées que celles obtenues à l'hydrosulfite.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Comité de chimie.

ROUEN. — *Séance du 12 mars 1909.*

La séance est ouverte à 5 heures et quart, sous la présidence de M. E. Blondel, vice-président.

Membres présents : MM. Michel, R. Kœchlin, Labarre, Houzeau, G. Masure, Ch. Reber, Gasly.

Absent et excusé : M. J. Reber.

M. Blondel donne lecture du rapport de la Commission des prix.

Concernant le prix XCIX, le Comité de chimie est d'avis de remettre l'attribution de ce prix à l'année prochaine, l'appareil thermomètre à cadran gradué, présenté par la Société des appareils Fournier, étant sur le point de subir des modifications et perfectionnements intéressants.

Prix XV. Démarche est faite par le Comité pour prier les rapporteurs de remettre dans le plus bref délai (c'est-à-dire avant la séance de mai) leur examen du mémoire de M. Hermann-Grossmann sur le dosage du nickel, etc.

Prix XCIX. Le Comité de chimie maintient sa proposition d'attribution d'une médaille à M. le capitaine docteur Nicolardot, dont l'ouvrage *l'Industrie des métaux secondaires et des terres rares* présente un intérêt suffisamment général pour mériter une récompense de la Société, bien que ne répondant pas absolument au libellé du prix. Il propose l'attribution d'une médaille d'argent.

A ce propos, M. E. Blondel exprime le désir que la rédaction des prix soit conçue dans le sens le plus large et soit considérée comme exprimant surtout des desiderata, la Société se réservant de récompenser comme il le mérite tout travail de valeur, quand bien même il ne répondrait pas exactement à un numéro du programme. Le Comité approuve M. Blondel et passe à l'ordre du jour.

Un ouvrage de M. R. Duchemin, sur l'Industrie des pyroligneux, est confié à l'examen de M. Labarre.

Un ouvrage de MM. Chaplet et Rousset, sur les succédanés de la soie, est une étude intéressante sur les diverses espèces de soie artificielle ; il peut être consulté avec fruit par tous ceux qui s'occupent de cette fabrication.

M. E. Blondel donne lecture d'une note critique qu'il a rédigée sur la proposition de loi (actuellement en discussion à la Chambre) tendant à fixer le régime douanier des benzols. Le Comité approuve l'initiative de son vice-président et vote la lecture de cette note en séance générale, ainsi qu'un tirage à part de 25 exemplaires pour l'auteur. Le Comité est d'accord avec M. Blondel pour demander que communication de cette note soit donnée au plus tôt à la Chambre de Commerce.

La séance est levée à 6 heures et demie.

MULHOUSE. — *Séance du 7 avril 1909.*

La séance est ouverte à 6 heures.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire ; Brandt, Baumann, Bourcart, Vaucher, Weiss, Battegay, Wyss, Grosheintz, Weber, A. Thierry-Mieg, Henri Schmid, Dépierre et Binder.

Le procès-verbal de la dernière séance donne lieu à une observation de M. Henri Schmid : Voir procès-verbal de la séance du 3 mars, page 102, § 4, Colorants azoïques développés sur fibre ; ligne 7, lire : *résorcine* et non pas *dinitrosorésorcine* ; sauf cette correction, le procès-verbal est adopté.

Nos 1 et 2. — Le secrétaire donne lecture de deux notes de M. Léo Vignon, intitulées : *Conductibilité électrique de certains bains de teinture* et *Sur les propriétés colorantes et tinctoriales de l'acide picrique*, dont voici les conclusions :

Conclusions du premier travail.

On peut tirer de ces expériences les conclusions suivantes :

1° Les bains de teinture directe d'*orangé* II et de *roccelline* (matières colorantes acides) et de *fuchsine* (matière colorante basique), en solutions aqueuses, sont fortement ionisés ;

2° Ces matières colorantes ne se fixent sur la laine que lorsque la conductibilité électrique des bains atteint une certaine valeur ; dans la pratique, cette valeur est obtenue par l'élévation de la température des bains et par l'action de substances auxiliaires (mordants, acides, sels, bases, suivant les cas ;

3° L'ionisation réalisée dans les bains de teinture, pour être efficace et permettre la fixation sur la laine et l'épuisement des bains, est liée, pour chaque cas, non seulement à l'intensité de l'ionisation, mais à la nature des tons en présence. Nous avons montré, en effet, que la *fuchsine* teignait la laine en bain neutre ou très faiblement acide, tandis que la teinture ne se produit pas — quelle que soit l'ionisation — en présence de la soude caustique.

Conclusions du deuxième travail.

1° La coloration des solutions d'acide picrique dans les dissolvants expérimentés varie dans le même sens que la conductibilité électrique de ces solutions.

2° Les solutions aqueuses d'acide picrique teignent la laine et s'appauvrissent quand leur conductibilité électrique atteint une certaine valeur. Cette condition peut être réalisée, soit en augmentant la quantité d'acide picrique dissous, soit en ajoutant au bain un acide, tel que l'acide chlorhydrique.

3° En solution alcoolique, la fixation de la matière colorante est très faible en présence d'un dix-millième d'*HCl*, malgré une conductibilité électrique assez considérable.

Il semble que la fixation de l'acide picrique sur la laine soit due, dans les conditions où j'ai opéré, à une réaction chimique de la fibre sur la matière colorante, fortement ionisée, au sein de l'eau.

Cette réaction chimique ne paraît pas être un phénomène de salification; la teinture de la laine par l'acide picrique, en effet, ne se produit pas en milieu benzénique ; or, j'ai montré dans une précédente communication (Comptes rendus, 6 juillet 1908) que l'acide picrique dissous dans la benzine s'unissait aux bases organiques et formait des sels avec de grands dégagements de chaleur.

L'impression de ces intéressants travaux est votée et les membres présents demandent à la Société l'adjonction de M. Léo Vignon au comité de chimie.

3, 4, 5. *Rouge nitrosamine de la paranitroorthoanisidine. Préparation, application et théorie. — Enlevage rouge de paranitroorthoanisidine sur indigo. — Réserve rouge de paranitroorthoanisidine sous noir d'aniline.* Plis cachetés n°s 1748 et 1749, du 11 juillet 1907 ; n° 1752, du 16 juillet 1907 ; n° 1763, du 26 août 1907 ; n° 1770, du 7 octobre 1907. — Les rapporteurs, MM. Cam. Favre et M. Battegay, concluent à l'impression d'un extrait des plis cachetés de M. Dziewonski et de leur rapport au *Bulletin*.

6, 7. *Rouge nitrosamine de la paranitroorthoanisidine développé sur fibre. — Enlevage rouge de paranitroorthoanisidine (nitrosamine) au chromate sur indigo.* Pli cacheté Edm. Bourcart n° 1798, du 2 janvier 1908. — Le rapporteur, M. Cam. Favre, conclut à l'impression au *Bulletin* du pli de M. Edm. Bourcart (F. T. M.), suivi de son rapport.

La séance est levée à 7 heures.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES

ORGANIQUES. — **Procédé pour l'obtention des phénoxydialkylaminopropanols et de leurs dérivés acidylés** [*E. Poulenc frères et E. Fourneau*] (1re add. 9956, du 2 mai 1908-27 mars 1909, au B. F. 395470).

La présente addition a pour but d'étendre le procédé qui permet d'obtenir des amino-alcools dérivant de la glycérine et possédant une fonction éther oxyde phénolique décrit dans le brevet déposé le 28 décembre 1907 à d'autres phénols et à leurs dérivés : les corps obtenus possédant la formule générale :

$$R\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}N\begin{cases}R_1\\R_2\end{cases}$$

R = reste aromatique quelconque :

$(C^6H^4{<}^{CH^3}$, $C^6H^4{<}^{OCH^3}$, $C^6H^4{<}^{NO^2}$, etc.)

R_1 = Alkyl, ou H

R_2 = Alkyl, ou H.

Les oxydes qui servent à préparer les amino-alcools décrits dans cette addition sont obtenus en condensant les phénols avec la dichlorhydrine en présence de deux molécules de soude ou de potasse ou avec l'épichlorhydrine en présence d'une seule molécule d'alcali.

Ils peuvent être représentés par le schéma suivant :

$$R\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CH\overset{O}{\frown}CH^2.$$

2e add. 9957, du 2 mai 1908-27 mars 1909.

La présente addition a pour objet d'étendre le procédé décrit dans le brevet principal, déposé le 28 décembre 1907, et le premier certificat d'addition, déposé le 2 mai 1908, aux amines aromatiques de façon à obtenir les corps répondant à la formule schématique R et R_1

$$R\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}N\begin{cases}R_1\\R_2\end{cases}$$

étant des restes aromatiques quelconques (phényl, méthylphényl, éthoxyphène, etc.), R_2 étant un hydrogène.

Ces corps se préparent en chauffant les amines aromatiques et l'oxyde phénolique en quantités moléculaires vers 110-150° C. pendant un temps variable suivant les cas.

CAMPHRE. — **Procédé de production du camphène** [*Act. Gesell. für Anilinfabrik.*] (B. F. 396244, 20 janv. 1908-5 avril 1909.)

On chauffe le chlorhydrate de pinène avec l'α ou la β-naphtylamine, en vase ouvert, ou avec de l'aniline ou un de ses homologues au réfrigérant ascendant, à 180-200° C.

ORGANO-MINÉRAUX. — **Procédé pour la production de sels de mercure de l'acide para-aminophénylarsinique** [*F. v. F. Bayer*] (B. F. 396192, 22 nov. 1908-3 avril 1909).

La présente invention concerne un procédé pour la production des sels de mercure de l'acide para-aminophénylarsinique ayant pour formule :

$$NH^2\text{-}C^6H^4\text{-}N\begin{cases}OH\\O\\OH\end{cases}$$

Ces sels de mercure, inconnus jusqu'à présent, sont d'une grande valeur technique.

Ce procédé consiste à transformer l'acide para-aminophénylarsinique ou ses sels dans ses sels de mercure.

EXEMPLE

On ajoute une solution de 6 parties de chlorure mercurique à 12 parties du sel de soude de l'acide para-aminophénylarsinique dissoutes dans 100 parties d'eau chaude. On recueille sur filtre le sel de mercure précipité, on lave à l'eau, à l'alcool et à une petite quantité d'éther et l'on fait sécher à une température modérée.

C'est une poudre blanche contenant environ 30 p. 100 de mercure.

MINÉRAUX. — **Procédé pour la production des sels alcalins de l'acide hydrosulfureux.** [*F. v. F. Bayer*] (B. F. 396636, 23 nov. 1908-16 avril 1909).

Tandis que l'hydrosulfite de sodium est peu soluble dans l'ammoniaque, l'hydrosulfite de zinc ou ses combinaisons doubles, tel que l'hydrosulfite double de zinc et de sodium, ou ses composés complexes, tel que l'hydrosulfite de zinc-chlorure d'ammonium (voir le brevet français n° 350189, du 24 septembre 1904), se dissolvent dans l'ammoniaque.

En ajoutant, à une telle solution concentrée, une combinaison de sodium ou de potassium en quantité équivalente à l'acide hydrosulfureux dans la solution, il se précipite l'hydrosulfite de sodium ou de potassium dans l'intervalle de quelques heures. Le zinc reste dissous.

Il va sans dire qu'en partant de l'hydrosulfite double de zinc et de sodium, il faut seulement ajouter la quantité de composé alcalin équivalente au zinc.

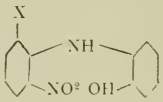
Si la combinaison d'alcali est ajoutée en solution, il est bon d'ajouter, à la solution de l'hydrosulfite un cristal ou une petite quantité de composé alcalin solide tels que NaOH, ClK, ClNa, etc.

L'hydrosulfite ainsi obtenu est exempt de zinc et d'autres sous-produits.

Le procédé nouveau a l'avantage que l'hydrosulfite est obtenu directement à l'état solide et qu'on n'a pas besoin d'évaporer ses solutions.

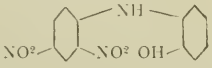
Procédé de préparation de dérivés phénoxaziniques [*Act.-Gesell. für Anilin-fabrik*] (B. F. 396514, 28 janv. 1908-14 avril 1909).

On a trouvé, qu'en traitant, avec de la soude caustique, les dérivés de la nitrooxydiphénylamine de la constitution suivante :



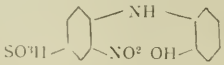
(dans lesquels X représente un substituant, tel que le groupe nitrogène, sulfonique ou carboxylique par exemple), on arrive plus facilement à les transformer en dérivés phénoxaziniques.

Cette formation des dérivés du groupe de la phénoxazine n'a lieu qu'en présence d'un substituant occupant la position 6 dans la molécule. C'est ainsi, par exemple, que la dinitro-oxydiphénylamine, répondant à la formule suivante :

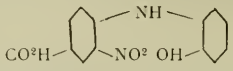


ne se transforme pas en nitrophénoxazine sous l'action des alcalis ; par conséquent, le groupe nitrogène, qui occupe la position 4, ne favorise en aucune façon la formation d'un dérivé phénoxazinique.

Les groupes sulfoniques et carboxyliques, occupant cette même position 4, ne favorisent pas davantage la formation d'un dérivé phénoxazinique ; l'acide nitrooxydiphénylamino-sulfonique, par exemple, de la constitution suivante :



ne se laisse transformer d'aucune façon en acide phénoxazine sulfonique ; l'acide nitrooxydiphénylamino-carbonique :

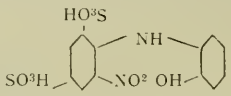


ne fournit pas davantage, sous l'influence des alcalis, l'acide phénoxazinique correspondant.

Par contre, la transformation en dérivés phénoxaziniques a lieu facilement si, dans le premier des produits sus-nommés, le groupe nitrogène occupe, non la position 4, mais la position 6.

De même, les deux autres dérivés diphénylaminés, mentionnés précédemment, peuvent être facilement transformés en dérivés phénoxaziniques, s'ils renferment, comme second substituant, le groupe nitrogène dans la position 6.

L'acide nitrooxydiphénylaminodisulfonique de la constitution suivante :



se transforme aussi facilement dans l'acide phénoxazinedisulfonique correspondant.

D'autre part, comme l'acide nitrooxydiphénylamino-sulfonique, dans lequel le groupe sulfonique est situé en 4, mais où le groupe sulfonique en 6 manque, ne fournit pas non plus de dérivé phénoxazinique, on peut considérer que la façon de se comporter de l'acide nitrooxydiphénylaminodisulfonique, dont il vient d'être question, fournit une preuve de plus à l'appui de ce qui a été dit plus haut, c'est-à-dire que c'est uniquement la présence des substituants placés en 6 qui est importante pour la formation des dérivés phénoxaziniques, tandis que les autres substituants, ceux placés en 4 par exemple, ne jouent aucun rôle dans cette transformation.

Quant aux dérivés nitrooxydiphénylaminés répondant aux formules données plus haut et qui servent de matière de départ, on les obtient en faisant réagir, d'une part, l'*o*-aminophénol ou ses dérivés avec, d'autre part, des dérivés du nitrochlorobenzène, dans lesquels le groupe nitrogène se trouve dans la position 2 vis-à-vis du chlore, tandis que la position 6 est occupée par un second substituant tel que le groupe sulfonique, carboxylique ou nitrogéné ; il va sans dire, qu'à côté de ces substituants occupant les positions 1, 2 et 6, le noyau benzénique peut en contenir d'autres dans les positions 3, 4 ou 5.

Exemple 1 : On chauffe une partie de dinitrooxydiphénylamine (obtenue en partant du 2-6 dinitrochlorobenzène et de l'*o*-aminophénol) avec 20 parties d'une solution de soude caustique à 5 p. 100. La solution prend une teinte rougeâtre et, au bout de peu de temps, la nitrophénoxazine se dépose sous la forme d'aiguilles d'un rouge vif. La solution alcoolique de ce produit est colorée en rouge ; par l'addition de lessive de soude, elle se colore en bleu. Le produit se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge violacé ; son point de fusion est situé à 165° C.

MATIÈRES COLORANTES

AZOÏQUES. — **Production de nouvelles matières colorantes teignant sur mordant** [*F. f. Bayer*] (B. F. 395926, du 3 nov. 1908-23 mars 1909).

La préparation de ces couleurs consiste à combiner

avec la 1.3-dioxyquinoléine les composés diazoïques de dérivés de l'ortho-aminophénol ou des ortho-aminocrésols qui ne renferment point, dans le noyau aromatique, de groupes sulfoniques ou carboxyliques.

Ces couleurs possèdent la qualité précieuse de fournir des teintes rouges solides sur la laine en se teignant dans le même bain avec addition simultanée de mordants de chrome. Ils peuvent aussi se teindre tant sur laine préalablement mordancée au chrome que sur la laine chromatée ultérieurement. Cependant les teintes ainsi obtenues sont ternes et le rendement n'en est pas bon. On n'obtient une nuance corsée qu'en teignant en un seul bain. Les couleurs (aussi les peu solubles) donnent de cette manière des nuances unissant bien. Pour teindre les couleurs en un seul bain, on entre la laine dans le bain de teinture contenant la couleur et le bichromate de potasse, on fait bouillir pendant quelque temps et ajoute ensuite de l'acide acétique, puis fait bouillir ultérieurement.

Exemple. — Acide picramique + 1.3 dioxyquinoléine.

Le colorant teint en rouge jaune.

Production de matières colorantes azoïques tirant directement sur le coton [*F. f. v. Bayer*] (B. F. 395960 4, nov. 1908-25 mars 1909).

Le procédé consiste à combiner des dérivés diazoïques de la série du benzène ou du naphtalène avec un composant intermédiaire susceptible d'être diazoté après la copulation, rediazoter les colorants monoazoïques résultants, combiner les dérivés diazoïques avec une seconde molécule du même ou d'un autre composant intermédiaire susceptible d'être diazoté et combiner alors les dérivés diazoïques des colorants aminodisazoïques résultants avec des méta-diamines monoacidylées dont la position para (par rapport au groupe amino libre) n'est pas occupée, ou avec leurs dérivés.

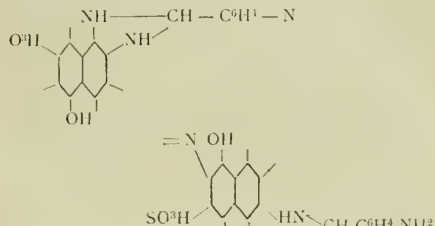
Les colorants nouveaux ainsi obtenus teignent directement le coton en nuances violet à bleu. Ils se laissent rediazoter sur la fibre et copuler avec des développateurs. Les teintes obtenues avec le β-naphtol sont généralement bleues, solides à la lumière et au lavage; elles se laissent ronger en un blanc pur par l'hydrosulfite.

Exemple. — O-sulfanilique + 1 naphtylamine, 6-sulfo + 1-naphtylamine, 7-sulfo + 4-acétylamino-2 aminoanisol.

Procédé pour la préparation de colorants polyazoïques contenant, en position médiane, deux molécules d'acide aminophénylnaphtiiminazoloxysulfonique ou d'acide aminophényldihydronapthiminazoloxysulfonique [*L. Cassella*] (B. F. 396100, 15 janvier 1908-1er avril 1909).

Les colorants monoazoïques résultant de la combinaison de composés diazoïques avec l'acide *m*-aminophényl-5-oxy-1.2-naphtiminazol-7-sulfonique ou ses dérivés dihydrés qui, par abréviation, seront désignés dans ce qui suit sous le nom de « acides iminazol ») montrent une certaine affinité pour la fibre de coton et peuvent être fixés par diazotage sur la fibre et développement avec β-naphtol. Mais ces teintes développées ne possèdent pas une solidité parfaite et coulent au lavage alcalin; d'autre part, les colorants qui donnent une teinte de fond suffisante, sont trop difficilement solubles pour pouvoir être employés dans des appareils mécaniques. Or, ce mode de teinture est précisément d'une importance toute particulière pour les colorants diazotables. Si l'on diazote les acides iminazol mêmes, on obtient, avec certains acides naphtolsulfoniques des colorants pour coton utilisables, mais qui ne satisfont que partiellement de grandes exigences au point de vue de l'affinité pour la fibre, de la solubilité et de la solidité au lavage.

Or, les demandeurs ont constaté qu'en doublant, dans la molécule, le groupement acide iminazol qui donne à ces colorants leurs propriétés tinctoriales, on peut faire disparaître ces défectuosités. Ce doublement est obtenu en combinant, en solution alcaline, une molécule d'acide iminazol diazoté à une seconde molécule de façon à former le groupement ci-après :



Si on le combine ensuite, par exemple, avec une molécule d'acide diazobenzènesulfonique, il se forme un colorant facilement soluble, possédant une grande affinité pour le coton, tandis que le colorant formé par l'acide diazobenzènesulfonique et l'acide iminazol simple colore à peine le coton. Il va de soi qu'on peut également obtenir des colorants disazoïques contenant ce groupe double, en diazotant les colorants monoazoïques des acides iminazol et en les combinant à une seconde molécule d'acide iminazol. Si l'on diazote et développe, sur la fibre, ces colorants disazoïques, on obtient, grâce à l'affinité plus grande et à l'accroissement de la molécule de colorant, des teintes solides au lavage, qui se distinguent en outre par leur solidité aux acides particulièrement bonne. Si l'on diazote les produits mêmes et qu'on les combine avec un acide naphtolsulfonique, on obtient toute une série de colorants pour coton, qui se distinguent par leur affinité pour la fibre, leur bonne solubilité et leur bonne solidité aux acides. Quant à la nuance des colorants trisazoïques obtenus de cette façon, soit sur la fibre, soit en substance, il est à remarquer que l'incorporation de la seconde molécule d'acide iminazol n'a pas d'influence sensible sur la nuance, phénomène qui n'était pas à prévoir. Les colorants varient du rouge jaunâtre au rouge bleuâtre et plutôt plus vifs que les produits analogues ne contenant qu'une seule molécule d'acide iminazol en position médiane. Par contre, l'intensité est considérablement augmentée, ce qui est dû à l'accumulation des groupes azoïques. Quoique les dérivés de l'acide *m*-aminophényl-5-oxy-1.2-dihydronaphtiminazolsulfonique soient un peu supérieurs à ceux de l'acide non hydré, cette différence est peu sensible dans les dérivés trisazoïques.

Exemple 1. — 19.9 kilogrammes de sulfanilate de sodium sont diazotés avec 36 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 7 kilogrammes de nitrite. Le composé diazoïque est versé dans une solution, refroidie à 0°, de 38 kilogrammes d'acide 1.2-dihydronaphtiminazol-5-oxy-7-sulfonique dissous avec 40 kilogrammes de carbonate de soude. Au bout de deux heures on chauffe à 70°, on précipite le colorant au moyen de sel marin et on filtre. Pour diazoter à nouveau le colorant, on le

délaie dans l'eau et dans cette suspension refroidie à 0°, on verse 48 kilogrammes d'acide chlorhydrique, puis lentement 7 kilogrammes de nitrite. Au bout de 5-6 heures environ, la diazotation est terminée. On verse alors cette solution, en agitant bien, dans une solution de 38 kilogrammes d'acide 1.2-dihydronaphtiminazol-5-oxy-7-sulfonique et 40 kilogrammes de carbonate de soude. Au bout de deux heures on chauffe à 70°, on précipite le colorant au moyen de sel marin et on filtre. Pour diazoter à nouveau le colorant, on le délaie dans l'eau et, dans cette suspension refroidie à 0°, on verse 48 kilogrammes d'acide chlorhydrique, puis lentement 7 kilogrammes de nitrite. Au bout de 5-6 heures environ, la diazotation est terminée. On verse alors cette solution, en agitant bien, dans une solution de 38 kilogrammes d'acide 1.2-dihydronaphtiminazol-5-oxy.7-sulfonique et 40 kilogrammes de carbonate de soude. Après copulation, on chauffe et on précipite le colorant au moyen de sel. On le recueille par filtration, on le sèche et on le pulvérise. Il représente alors une poudre brune, qui se dissout dans l'eau avec une vive coloration rouge. Dans l'acide sulfurique concentré, ce colorant se dissout avec une coloration rouge bleuâtre. Il teint le coton en rouge écarlate; ces teintes donnent, par développement avec β-naphtol, des nuances rouge écarlate.

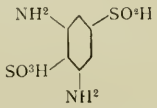
Production d'une nouvelle matière colorante monoazoïque [*F. v. F. Bayer*]. (B. F. 396381, 16 novembre 1908-8 avril 1909).

On diazote de la manière connue 223 parties d'éther de 1.8-amino-naphtolsulfonique à l'aide de 70 parties de nitrite de soude et d'acide chlorhydrique. On fait couler le composé diazoïque dans une solution de 246 parties d'acide 1.8-dioxynaphtalène-4-sulfonique additionnée d'un excès d'acétate de soude. Quand la formation du colorant est complète, on rend alcalin par addition de NaOH, et l'on chauffe, pendant peu de temps, à 75-80°. Après refroidissement, on ajoute du sel, on neutralise exactement avec de l'acide chlorhydrique, on recueille sur filtre le colorant séparé et l'on fait sécher.

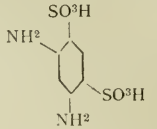
Le colorant ainsi obtenu, teint la laine sur bain acide en nuances violettes, qui virent en nuances noir violacé grand teint par chromatage après teinture.

Procédé de préparations de colorants monoazoïques [*Act.-Gesell. f. Anilinfabrik.*] (B. F. 396672, 1er février 1908-17 avril 1909).

On combine les dérivés de diazonium de la mono-, de la di- et de la trichloraniline avec l'acide 1.3-phénylène-diamine-disulfonique



ainsi qu'à l'acide 1.3-phénylènediamine-4.6-disulfonique



On prépare le premier de ces acides en partant de l'acide 1.3-dinitro-2-chlorobenzène-5-sulfonique, que l'on traite avec du sulfite de soude et en réduisant ensuite l'acide 1.3-dinitro-2.5-disulfonique formé.

Le second des acides mentionnés ci-dessus est obtenu par la sulfonation de la *m*-phénylènediamine. (Voir le brevet allemand n° 47426, en date du 25 avril 1888.) Les colorants ainsi obtenus teignent la laine, en bain acide, en jaune ou en jaune rougeâtre; ces teintes résistent bien à la lumière, ainsi qu'aux acides et aux alcalis.

Exemple. — On diazote 127 kilogrammes d'*o*-chloraniline, avec 69 kilogrammes de nitrite de soude et 285 kilogrammes d'acide, chlorhydrique, et on verse la solution diazotée dans une solution de 268 kilogrammes d'acide 1.3-phénylènediamine-2.5-disulfonique. La combinaison a lieu immédiatement et le colorant formé précipite au sein de la solution; en portant le liquide à l'ébullition, le colorant se dissout et précipite de nouveau par l'addition de sel marin, sous la forme de cristaux rouge clair.

Production de nouvelles matières colorantes azoïques teignant sur mordant [*F. v. F. Bayer*] (B. F. 395824, 30 oct. 1908-19 mars 1909).

On combine les composés di-azoïques de dérivés de l'ortho-aminophénol ou des ortho-aminocrésols renfermant dans le noyau aromatique, soit des groupements nitrés, soit des substitutions halogénées, ou renfermant de l'halogène en dehors du nitro, mais ne renfermant point de groupes sulfoniques ou carboxyliques, avec les 2.3- ou 2.6-dioxynaphtalènes ou avec des bêta-béta-aminonaphtols ou avec des dérivés alcoylés ou arylés desdits dérivés du naphtalène.

Les couleurs ainsi obtenues possèdent la qualité précieuse de se teindre, dans le même bain, avec addition simultanée de bichromate de potasse. Elles peuvent aussi se teindre sur laine préalablement mordancée au chrome que sur laine chromatée ultérieurement. Les teintures noires possèdent une très bonne solidité au foulon et à la lumière.

Exemple. — On diazote de la manière connue 154 parties de 4-nitro-2-aminophénol à l'aide de nitrite de soude et d'acide chlorhydrique et on ajoute le dérivé di-azoïque à une solution de 160 parties de 2.6-dioxynaphtalène dans la quantité calculée de NaOH et additionnée de 200 parties de carbonate de sodium. En acidulant la masse, la couleur se sépare. C'est une poudre brun noir qui teint la laine en nuances noires, solides au lavage et à la lumière.

Pour teindre d'après la méthode ci-dessus décrite, on ajoute, au bain, la couleur et le bichromate de potasse, on entre la laine, et on fait bouillir pendant quelque temps en ajoutant peu à peu de l'acide acétique.

GALLOCYANINES. — **Production de nouvelles couleurs de la série des gallocyanines** [*F. v. F. Bayer*] (B. F. 396564, 20 nov. 1908-15 avril 1909).

Pour éviter l'action réductrice de l'hydrogène produit dans la formation des gallocyanines on opère en présence d'un nitro-hydrocarbure (B. F. 378923).

On peut obtenir les mêmes produits de condensation, et cela même plus facilement et d'une manière plus avantageuse et à un état de pureté plus grand, en exécutant l'oxydation des mélanges ci-dessus mentionnés à froid et à l'aide de l'oxygène, de l'air ou d'autres mélanges gazeux contenant de l'oxygène. Dans ce but,

la condensation est exécutée de telle manière que la masse de la réaction soit énergiquement mise en contact avec de l'air. Pour faciliter la réaction, des transmetteurs d'oxygène, tels que des sels de manganèse, de fer, ou de vanadium peuvent être ajoutés.

Les produits de condensation ainsi obtenus, en tant qu'ils dérivent de la gallocyanine de l'acide gallique, dégagent de l'acide carbonique, en les chauffant. Ces gallocyanines, dérivées du pyrogallol, se laissent facilement sulfoner. On obtient des acides sulfoniques qui diffèrent des produits décrits dans le mémoire annexé au brevet français n° 201465, du 21 octobre 1889, en ce que les nuances qu'ils fournissent sont beaucoup plus pures et que leur solidité au chlore est plus grande. Les produits sulfo-conjugués nouveaux sont probablement des corps isomères.

Exemple. — Dans une chaudière, on introduit 300 parties d'aniline et 50 parties de gallocyanine telle qu'on l'obtient par condensation de nitrosodiméthylaniline avec l'acide gallique et, tout en agitant bien, on introduit, dans ce mélange froid, un courant d'air. On peut isoler le produit de condensation qui s'est formé à l'état très pur et avec un bon rendement. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec coloration rouge pur.

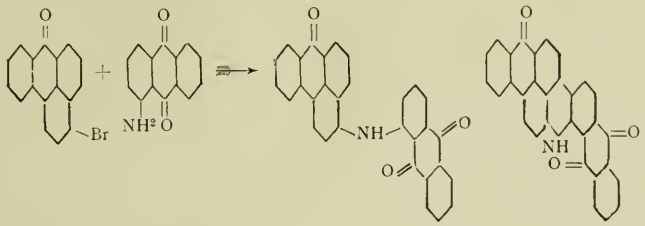
Pour dégager le groupe carboxylique du produit de condensation, le mélange ci-dessus ou le produit isolé est lentement chauffé, à 100° environ. La gallocyanine pyrogallique anilidée s'obtient à l'état pur et avec un bon rendement.

On introduit 50 parties de la gallocyanine pyrogallique anilidée, à 10-15°, dans 200 parties d'acide sulfurique fumant (25 p. 100 de SO^3) ou d'acide sulfurique (95 p. 100 SO^4H^2). Alors on fait chauffer lentement le mélange à 30-40° C., en ayant soin de remuer, jusqu'à ce qu'un échantillon soit soluble dans une solution de carbonate de sodium. Ce point atteint, on verse le mélange dans de l'eau, on recueille sur filtre l'acide sulfonique précipité et on le transforme dans son sel d'ammonium, qui est soluble dans l'eau avec coloration bleu pur et dans l'acide sulfurique concentré en rouge magenta. La couleur nouvelle donne, sur mordant de chrome, de belles nuances bleu verdâtre.

DIVERS. — **Production de colorants teignant sur cuve.** [*Badische*] (B. F. 395583, 21 nov. 1908-15 avril 1909).

En condensant les 1-aminoanthraquinones avec les benzathrones halogénées dans le noyau benzanthronique, on obtient des produits de condensation ayant le caractère d'imines, qui seront désignés comme benzanthronyl-1-aminoanthraquinone et dérivés.

Or on a trouvé, d'après la présente invention, que ces imines, traitées par des agents condensateurs, fournissent, probablement en perdant deux atomes d'hydrogène et en formant un nouveau noyau azoté, des composés qui possèdent le caractère de matières colorantes et qui teignent, sur cuve, la fibre végétale en teintes très solides. La réaction peut être formulée, par exemple, comme suit :



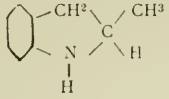
Exemple 1. — Mélanger intimement 6 kilogrammes de benzanthronyl-1-aminoanthraquinone avec 40 kilogrammes de potasse caustique et chauffer lentement, dans un vase à agitateur, à 240-245°. On maintient environ un quart d'heure à cette température. Après le refroidissement, on fait bouillir la cuite avec de l'eau, et on fait barboter de l'air, dans la solution bleue du leucodérivé; le colorant est ainsi précipité en flocons verts. Il forme une pâte vert foncé et, une fois sec, une poudre noir vert. Il est pour ainsi dire insoluble dans l'eau, les alcalis, les acides étendus, l'acide acétique glacial et l'alcool; il se dissout dans le xylène, le nitrobenzène et la quinoléine en vert bouteille. Il cristallise dans le nitrobenzène en petits feuillets brillants vert bleuâtre, qui se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré en vert franc et qui fournissent à l'analyse des chiffres répondant à la formule $C^{31}H^{15}O^3N$.

Le colorant fournit, avec l'hydrosulfite en solution alcaline, une cuve violet bleu, qui teint la fibre végétale en nuances bleu violacé; ces dernières passent, par le lavage et séchage, au vert grand teint.

Production de couleurs basiques. [*F. v. F. Bayer*] (B. F. 395793, 29 oct. 1908-17 mars 1909.)

On traite les sels de dinitrophényl-ou naphtylpyridiniums ou de cyanpyridiniums ou de produits de substitution de ces composés avec la dihydroindole ou la phénmorpholine ou leurs dérivés de substitution.

Exemple 1. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux on fait chauffer, au bain-marie et pendant 4 heures, un mélange de 28 kgr. 150 du chlorure de 2.4-dinitrophénylpyridinium ($C^{11}H^8O^4N^3Cl$. *Annalen der Chemie* 333, p. 296), de 60 kilogrammes d'alcool et de 26 kgr. 600 de dihydro-2-méthylindol :



(Voir *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 14, p. 883). La solution rouge est versée alors dans un excès d'acide chlorhydrique fortement dilué. Le colorant nouveau se précipite, on le filtre à la trompe, on l'épuise avec de l'eau chaude, pour dissoudre la couleur et l'on précipite le colorant nouveau dans la solution aqueuse par addition d'acide chlorhydrique ou de sel marin. Ce sont des aiguilles rouge brun, teignant le coton mordancé au tannin en nuance rouge pur ressemblant à celle de la *rhodamine 6 G*, mais plus pure et plus solide à la lumière.

La même couleur s'obtient en employant le produit de condensation obtenu d'une molécule de 1-chloro-2,4-dinitronaphtalène (P. F. 142°) avec 2 molécules de pyridine (ce produit de condensation fond à 214°), ou en partant de dérivés du chlorure de 2,4,6-trinitrophénylpyridinium, le dichlorure de 2,4-dinitrophényl-1,5-dipyridinium (voir *Journal für praktische Chemie*, 73, p. 276), ou les produits rouges qui s'obtiennent en traitant par exemple le chlorure ou le bromure de dinitrophenylpyridium par de l'alcali (voir *Annalen der Chemie*, 333, p. 302), ou en partant des produits d'addition obtenus des composés halogénés de cyanogène et de bases de pyridine.

TEINTURE. 1° PROCÉDÉS. — **Procédé d'impression en couleurs avec enlevages sur tissus en mi-laine.** [*O. Ostersetzer*] (B. F. 396548, 20 novembre 1908-14 avril 1909).

Les impressions en couleurs avec enlevages sur des tissus en mi-laine sont obtenues jusqu'à présent en opérant de la manière suivante : les deux fibres sont uniformément teintes avec des matières colorantes faciles à réduire et ensuite on imprime à l'aide de pâtes d'impression, qui se composent principalement d'un agent de réduction (hydrosulfite, sel d'étain, bisulfite de poudre de zinc) et de matières colorantes qui ne sont pas détruites par l'agent de réduction employé. De plus ces pâtes contiennent toujours un moyen auxiliaire servant à la fixation des matières colorantes : en raison de la nature généralement basique des matières colorantes contenues dans les pâtes d'enlevage, ce moyen auxiliaire est généralement le tannin.

Ce procédé présente différents défauts :

1° En vue du développement et de la fixation des couleurs d'enlevage, les tissus ainsi imprimés subissent le passage usuel dans le vaporisateur rapide et, après le lavage, on constate que la coloration est moins intense sur la fibre de coton que sur la fibre de laine. La coloration n'est donc pas uniforme sur les deux fibres. Ce désavantage se fait surtout sentir aux tissus qui, pour une raison quelconque, sont chlorés de manière usuelle avant l'impression, car la laine chlorée a une affinité beaucoup plus forte pour la matière colorante, appliquée par l'impression, que le coton.

Ce phénomène se fait encore remarquer plus désagréablement aux tissus dont la chaîne est en coton et la trame en laine artificielle, car, d'une part, cette dernière contient des fils de coton provenant des chiffons et, d'autre part, elle a reçu des additions de déchets peu coûteux de coton, en partie nopeux, pour améliorer sa filabilité. A ces tissus de laine artificielle, la coloration est beaucoup plus foncée sur la laine et sur le coton, car la laine artificielle est elle-même d'une teinte foncée, tandis que le coton est généralement décoloré tout à fait par l'agent de réduction.

De cette manière, on obtient, surtout dans l'impression de dessins chargés, des images troubles et, par suite de l'apparition de petites particules claires de coton, le tissu prend un aspect trouble qui ne correspond pas aux besoins de la consommation. Même une vaporisation de par exemple une heure dans le vaporisateur circulaire ne supprime ce défaut qu'en petite partie et au détriment de la vivacité des effets. Enfin, il est un fait connu, qu'à la suite d'une vaporisation prolongée, la teinte de la laine qui a été enlevée par l'agent de réduction appliqué par l'impression, réapparaît en partie par suite de l'oxydation.

2° L'emploi de couleurs d'impression à l'enlevage contenant du tannin présente le désavantage que, malgré les matières ajoutées pour empêcher une transformation prématurée en laques, telles que l'acide acétique, le phénol, l'aniline et autres, ou en raison de l'addition de ces matières, la conservation de ces couleurs est fortement compromise et qu'on ne peut pas obtenir des résultats uniformes avec elles dans un emploi prolongé.

Le procédé qui fait l'objet de cette invention est appelé à faire disparaître ces défauts. On obtient des effets saturés vifs et uniformes sur les fibres et on réalise notamment sur des tissus en laine artificielle, même aux dessins les plus chargés, des effets sans taches, avec une durée réduite de vaporisation si on teint le coton du tissu avec des matières colorantes difficiles à réduire et la laine par contre avec des matières colorantes faciles à réduire l'ordre des opérations importe peu pour l'effet technique à réaliser) et si on imprime les tissus ainsi préparés avec des couleurs d'enlevage réduisantes.

Pour la teinture du coton, on emploie des couleurs de soufre, surtout celles qui teignent en gris et en noir. Des teintes obtenues par les procédés connus avec des matières colorantes sont détruites en faible partie par l'enlevage suivant, tandis que la plus grande partie est conservée sur la fibre et sert aussi bien à la fixation des matières colorantes d'enlevage appliquées par l'impression qu'à la saturation du ton des couleurs aux endroits imprimés.

Un autre avantage du procédé consiste en ce qu'on peut ajouter aux couleurs d'impression des matières colorantes acides résistant à la réduction : la suppression du tannin et la diminution de la durée de vaporisation constituent aussi un progrès sensible sur les procédés actuels connus.

Exemple. — Le coton du tissu est teint de manière connue dans un bain froid contenant par litre :

40 grammes de *noir thiogène B2R liquide.*
20 grammes de sulfure de sodium.
20 grammes de bisulfite cristallisé.
25 grammes de sulfate de soude.
105 grammes.

Ensuite, on lave le tissu et on le teint à l'ébullition dans un nouveau bain contenant 10 p. 100 de sulfate de soude, 4 p. 100 d'acide sulfurique et 3 p. 100 de bleu de naphtaline. Le tissu rincé et séché ensuite est imprimé de manière connue, soit à la main, soit à la machine, avec une pâte de couleur d'enlevage composée de la manière suivante :

40 grammes de *flavophosphine 2G concentrée.*
50 grammes de glycérine.
850 grammes de gomme anglaise.
4850 grammes d'eau.
250 grammes d'hydrosulfite concentré 1 : 1.
1.000 grammes.

Après l'impression, le tissu subit, de la manière connue, un passage de 3 à 6 minutes de Mather-Platt à environ 103°, puis on le lave et on le finit.

Procédé de teinture et d'impression [*F. v. F. Bayer*] (B. F. 397451, 18 nov. 1908-13 avril 1909).

La dianthraquinonylamine obtenue par l'action de la 1-aminoanthraquinone sur la 2-chloranthraquinone est susceptible de se tendre sur la cuve.

Elle fournit de belles nuances oranges pures et remar-

une somme de propriétés de solidité, comme n'en offre actuellement aucun autre colorant orange du commerce.

Exemple. — 20 kilogrammes d'une pâte à 10 p. 100 du produit obtenu par l'action de la 1-aminoanthraquinone sur la 2-chloranthraquinone (brevet français n° 357138 du 23 août 1905) sont délayés dans 50 litres d'eau chauffée à 30°, on y ajoute 40 litres d'hydrosulfite à 20° B. et 6 litres de soude caustique à 30° B.; après quoi la dissolution s'opère au bout de peu de temps. Avant de verser la solution du colorant dans le bain de teinture (1.800-2.000 litres), on ajoute à ce dernier un demi-litre de soude caustique à 30° B., 2 litres de solution d'hydrosulfite, et après y avoir versé la solution de la couleur, à travers le tamis, une solution de 40 à 60 kilogrammes de sulfate de soude. On remue bien, laisse le bain pendant quelques minutes au repos, et entre 100 kilogrammes de coton bien humecté. On teint à froid pendant 3/4 à 1 heure. Après la teinture, on exprime bien, rince et acidule avec 1-2 centimètres cubes d'acide sulfurique 66° B. par litre d'eau, après quoi on rince encore une fois et savonne à chaud.

La dianthraquinonylamine peut aussi s'imprimer. On l'imprime, par exemple, avec du sel d'étain, sulfate de fer, acide tartrique et épaississant à la gomme adragante et on passe la marchandise imprimée en soude caustique à 18° B., à une température de 85°, on acidule, rince et savonne à 60°.

2° MACHINES. — **Procédés de teinture pour fibres filées à l'aide de liquides, de gaz, etc.** [*J. O. Obermaier*] (B. F. 396151), 10 novembre 1908-3 avril 1909).

Les bobines-soleil, qui possèdent une hauteur inférieure et un diamètre supérieur aux bobines généralement employées, de même que tous les enroulements analogues de fibres filées, exigent, pour les opérations de teinture, un appareil spécial. Un tel appareil est nécessaire, car, lorsqu'on opère par emmanchement en plaçant les bobines sur des manchons perforés, on subit une perte appréciable de matière et de main-d'œuvre; de plus, il est impossible de réaliser un contact intime avec toute la masse du fil. La teinture des bobines-soleils d'après le système d'empaquetage n'est pas exempte d'inconvénients non plus. Jusqu'ici, pour opérer d'après ce système, les bobines-soleil étaient empaquetées dans de grandes cuves et les intervalles subsistants comblés par des matières convenables, par exemple par du sable. Or, si l'on considère que l'enroulement des bobines-soleil n'est pas uniforme, mais qu'au contraire les couches intérieures sont toujours plus denses que les couches extérieures, on conçoit aisément d'où proviennent les différences qu'on constate dans la teinture et le blanchiment des couches intérieures et extérieures. En effet, les couches extérieures assurent une pénétration plus homogène à la matière colorante, et elles acquièrent ainsi une teinte plus foncée que les couches intérieures qui sont moins accessibles.

La présente invention a pour but de remédier à ces inconvénients, et en particulier à éviter toute différence de teintes. A cet effet, on soumet les bobines-soleil ou enroulements analogues à une pression extérieure, en vue de réaliser ainsi une masse également compacte dans ses parties. Les bobines sont placées dans un châssis dont les côtés sont mobiles. A l'aide d'un dispositif convenable, on exerce alors une pression sur les bobines placées dans le châssis, et on fait disparaître simultanément tous les intervalles qui pourraient encore s'y trouver.

Entre les bobines qui forment par leur groupement des ouvertures carrées à côtés courbes, on place des pièces intercalaires à côtés courbes ou droits. Si on

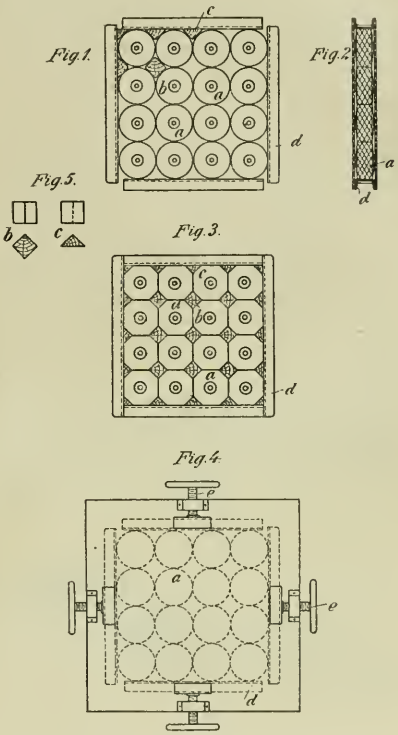


Fig. 1, bobines avant la pression; fig. 2, coupe de la fig. 1; fig. 3, bobines comprimées; fig. 4, châssis-presse; fig. 5, pièces intercalaires.

exerce de l'extérieur une pression convenable, il en résulte un effort compresseur, qui vient agir avant tout sur les couches extérieures moins compactes des bobines. Quand la pression exercée a atteint une valeur déterminée, la masse du fil placée à l'intérieur du châssis présente alors un degré de pénétrabilité uniforme en tous ses points. Des essais nombreux ont démontré que de cette façon il est possible de réaliser une teinture parfaitement homogène des bobines. La pression une fois exercée, le châssis est placé ainsi dans l'appareil à teindre, où le bain de teinture vient agir sous l'action du vide ou par pression.

IMPRESSION. — **Procédé pour la préparation d'un rouleau d'impression** [*Weave-print* Cie (B. F. 396332, 14 novembre 1908-7 avril 1909).

Le but poursuivi est d'obtenir un rouleau présentant une surface imprimante capable de reporter une repro-

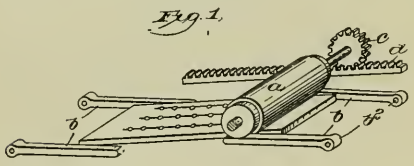
duction exacte d'un dessin donné, le procédé de production du rouleau étant photographique.

Pour réaliser l'invention, on produit un plateau plan présentant en relief un dessin, les deux bouts ou extrémités du dessin étant très exactement en regard, à une faible distance. Si le dessin a été photographié d'après un modèle susceptible de plissement, tel qu'une dentelle par exemple ou tout autre tissu, il est nécessaire de réaliser une exacte correspondance du dessin à l'une des extrémités du plateau avec l'autre extrémité. Le plateau est fait en une matière souple capable de reporter un enduit, tel qu'une réserve acide, sur une surface lisse et dure comme celle d'un rouleau.

Dans le procédé qui constitue l'invention, la surface du plateau est encrée ou enduite de la substance à reporter, d'une réserve acide par exemple, et le rouleau imprimant à produire est roulé sur le plateau encré, en sorte que la réserve se trouve reportée sur la surface du rouleau sous la forme d'un dessin. Le rouleau peut alors être complété par tout procédé connu de gravure.

Il est indispensable toutefois que le dessin s'étende complètement autour du rouleau, sans interruption ou variation visible, et ce résultat est obtenu comme suit. Ainsi qu'il a été dit ci-dessus, la surface plane est préparée de manière que les éléments du dessin près de l'une des extrémités correspondent ou se conforment exactement à ceux de l'autre extrémité, et le plateau est fait légèrement plus long que la périphérie du rouleau sur lequel le dessin doit être reporté.

Le rouleau, mis en place de manière à se trouver exactement à angle droit par rapport au plateau, est alors descendu sur la surface du plateau et roulé le



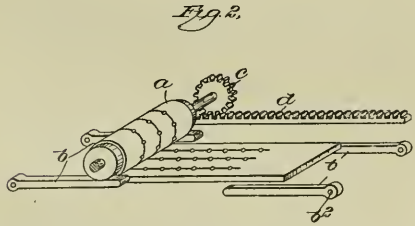


Fig. 1. Perspective schématique d'un rouleau et d'un plateau, au début du procédé; fig. 2. Mêmes éléments à la fin du procédé.

long de celle-ci en accomplissant un peu plus d'un tour. De cette façon les extrémités du report se recouvrent; mais comme le dessin, à l'une des extrémités, correspond exactement à celui de l'autre extrémité, les éléments se superposent sans ligne de joint visible. Comme il est impossible, en particulier dans un dessin qui est la copie d'un tissu, de faire la circonférence du rouleau de la dimension exacte pour recevoir un nombre défini de reproductions des éléments du dessin, en sorte que les extrémités correspondantes se recouvrent comme décrit ci-dessus, la vitesse périphérique du rouleau est légèrement variée par rapport à sa vitesse normale pendant ce tour complet, c'est-à-dire pendant la partie de son trajet dans laquelle le dessin est complètement reporté autour du rouleau avant recouvrement. Si, par exemple, la distance entre la partie correspondante du dessin est légèrement inférieure au tour du rouleau, on donne à celui-ci un mouvement de rotation dépassant légèrement sa vitesse normale et suffisant par conséquent pour que les éléments reportés les premiers atteignent finalement une position qui les fait correspondre au dessin à l'autre extrémité du plateau. Si, au contraire, la distance entre les parties correspondantes est plus grande que le tour du rouleau, le mouvement de rotation est retardé.

Au commencement, le rouleau *a* est descendu en contact avec la surface du plateau; il est représenté monté à cet effet sur des supports *b* pivotés en b^2, de manière que, par un mouvement autour du pivot, le rouleau peut être abaissé, d'une position au-dessus plateau, en contact avec la surface de ce dernier. Le rouleau est alors roulé en contact avec la surface, pour le report du dessin, puis il est soulevé du plateau par un support correspondant *b* à l'extrémité opposée, peu après que les deux extrémités du dessin se sont recouvertes.

La vitesse périphérique du rouleau peut être variée de part et d'autre de la normale, par exemple au moyen d'un engrenage *c* et d'une crémaillère *d*, cette dernière étant déplacée longitudinalement dans un sens ou dans l'autre. Il est clair que si elle est déplacée dans le même sens que le rouleau, la vitesse de rotation est diminuée et *vice versa*. Comme le report de la réserve acide sur la surface du rouleau n'est pas la phase finale du procédé, le degré de variation de la vitesse périphérique du rouleau peut être facilement déterminé par l'expérience, la réserve étant lavée après chaque essai. La vitesse de rotation du rouleau peut être facilement vérifiée par l'emploi d'un appareil connu.

Les parties du dessin qui se recouvrent sont de très petite étendue et sont reportées respectivement quand le rouleau vient en contact avec le plateau, et quand il est soulevé hors de contact, en d'autres termes aux endroits où l'impression est la plus légère, en sorte que la double impression en ces points ne reporte pas plus de matière que la simple impression dans le corps du dessin où la pression exercée est plus grande.

Les essais pratiques ont démontré que le procédé permet de reporter un dessin sur une surface cylindrique avec une exactitude telle qu'il est impossible d'y découvrir la moindre imperfection ou la partie correspondant au point de rencontre des extrémités du dessin, même si l'on se sert d'une puissante lentille. On peut donc reporter, après tous procédés photographiques préliminaires pour l'obtention d'une surface plane, les dessins les plus délicats sur des surfaces cylindriques en vue de leur impression ultérieure, ce procédé étant d'ailleurs bien plus économique qu'un procédé mécanique quelconque.

Cylindre d'impression en pierre artificielle applicable aux machines pour l'impression des tentures, de la toile cirée et du linoléum [*C. Jaek*] (B. F. 395842).

L'invention comprend un cylindre d'impression en pierre artificielle pour machines destinées à l'industrie de l'impression des tentures, toile cirée et linoléum,

caractérisé par le fait que le cylindre d'impression se compose de plusieurs couches de pierre artificielle de dureté différente, dont les deux extérieures, qui reçoivent le façonnage par gravure et tournage, sont mélangées de sciure pour former un produit lithoxyle.

Un cylindre d'impression d'après l'invention, est caractérisé par le fait que les faces imprimantes gravées de la couche active ou de travail du cylindre, sont durcies au moyen de poussière de porcelaine ou de métal vitrifié.

Procédé pour colorer superficiellement des corps artificiels ou naturels, tels que les tissus, le cuir, le cuir artificiel et matières analogues [*B. Polack*] (B. F. 396299, 31 octobre 1908-6 avril 1909).

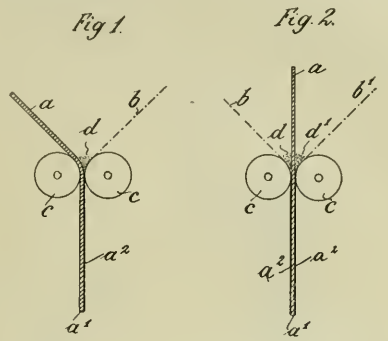
Il existe des corps qui ne peuvent pas être colorés d'après les procédés employés en teinture, c'est-à-dire qui ne peuvent pas être teints de part en part ; au contraire, la matière colorante ne doit être disposée que superficiellement sur ces corps. Parmi ces corps, on peut citer, par exemple, le cuir artificiel, les tissus imprégnés, etc. Mais même pour les corps susceptibles d'être teints, il est désirable d'employer une coloration superficielle, car la teinture nécessite une consommation trop grande de matière colorante. Pour d'autres corps, on ne désire pas que la coloration apparaisse sur les deux faces.

Les procédés employés jusqu'à ce jour pour colorer superficiellement les différents corps qui viennent d'être cités présentent un inconvénient, savoir : que la couche superficielle de matière colorante éclate ou se rompt, et finalement se détache, lorsque le corps travaille à la traction, ou encore lorsqu'on le plie sans précaution. Les objets fabriqués à l'aide de tels corps ont tout au moins une mauvaise apparence, et souvent ils sont tout à fait inutilisables.

Le procédé Polack consiste à ne pas disposer la matière colorante sur le corps à colorer, mais sur une couche de fibres ou un tissu que l'on solidarise ultérieurement avec le corps, la couche fibreuse agissant comme support de la couleur et revêtant le corps à colorer sur son endroit. On peut obtenir ce résultat de deux manières, soit en ajoutant la matière colorante dans la colle destinée à solidariser le corps avec la couche fibreuse, laquelle colle enveloppera ou imprégnera ultérieurement les différentes fibres de la couche, soit en colorant d'une façon convenable la couche fibreuse avant de la solidariser avec le corps.

Dans le dessin, *a* représente le corps à teindre et *b* la couche fibreuse ou voile destiné à servir de support à la matière colorante. Le corps et le voile traversent simultanément une ou plusieurs paires de cylindres *c*. En *d* on introduit, entre les deux parties (corps *a* et voile *b*), une colle destinée à les solidariser. Celle-ci traversera immédiatement la couche fibreuse ou voile *b* et elle enveloppera les diverses fibres, de sorte que la compression subséquente aura pour effet de provoquer une liaison intime entre le voile et le corps *a* ; si le voile *b* n'a pas été au préalable teint, mais que, par contre, la colle *d* a été munie de couleur, cette colle, en enveloppant complètement les diverses fibres du voile *b*, déterminera une coloration intensive de ces fibres avant que la matière colorante n'ait pu traverser le corps *a*. Le corps a^1, qui sort de l'appareil, se trouve recouvert sur sa face a^2 de la couche de couleur désirée, et celle-ci ne peut ni éclater, ni se détacher lorsqu'on exercera sur le corps une traction ou lorsqu'on le pliera fortement, parce qu'elle est constituée, ainsi qu'il vient d'être expliqué, par les fibres complètement teintes du voile *b*.

En faisant subir au corps a^1 le traitement subséquent de rouleaux gravés ou d'autres organes équivalents, on peut lui donner tous modèles en relief, et même l'aspect chagriné du cuir naturel, au cas où ce cuir est



constitué par un tissu ou par du cuir artificiel. Mais on peut tout aussi bien munir le corps teint d'après le présent procédé d'une surface parfaitement lisse, comme cela est le cas du cuir laqué, glacé, etc. Il suffit à cet effet de faire subir audit corps un traitement ultérieur au moyen de rouleaux unis.

Comme colle pour solidariser le voile *b* avec le corps *a*, on peut employer des dextrines, des gélatines, ou encore des colles ou des résines solubles dans l'alcool. On peut également rendre ces colles plus dures ou insolubles dans l'eau, en les traitant d'une manière connue, par exemple avec de l'alun, de l'aldéhyde formique, des sels de chrome, etc. D'une façon générale, la colle sera toujours choisie en tenant compte de l'usage auquel est destiné le corps après teinture. Si, par exemple, ces corps sont destinés à être ultérieurement exposés à des vapeurs d'alcool ou à venir en contact avec de l'alcool, on emploiera de préférence des colles aqueuses, par exemple des gélatines.

Si l'on veut munir de couleur les deux faces du corps, on emploiera le même procédé en l'appliquant successivement aux deux faces de la manière qui vient d'être décrite ; mais on pourra également traiter simultanément les deux faces du corps en opérant conformément au schéma de la fig. 2 du dessin. A cet effet, on amènera au contact du corps *a* deux voiles, *b* et b^1, que l'on solidarisera avec le corps par compression au moyen des colles disposées en *d* et d^1 ; dans ce cas aussi on pourra, ou bien mélanger la matière colorante avec la colle, ou bien utiliser un voile ayant déjà reçu la coloration voulue.

Les voiles *b*, b^1 peuvent être constitués au moyen d'une matière fibreuse quelconque, suffisamment fine ; on emploiera de préférence de fines fibres végétales, telles que celles du coton.

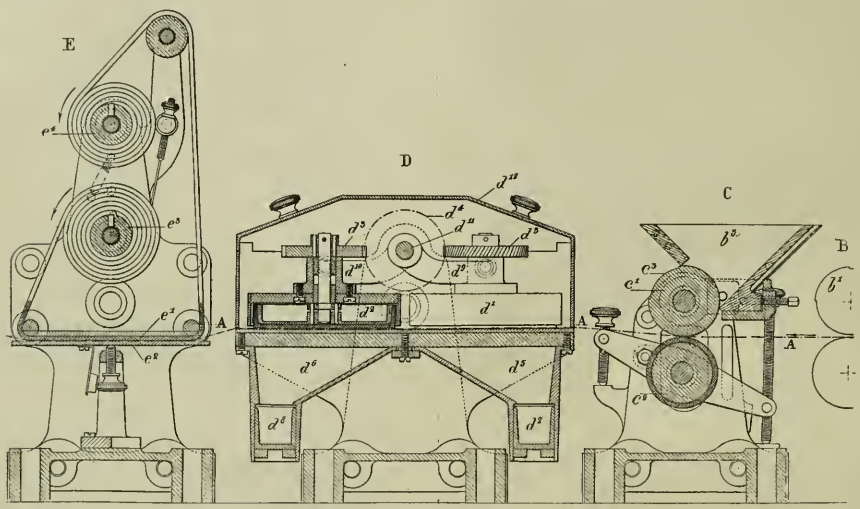
PAPIER. — **Nouveau système d'impression en bronze (or ou argent) et d'essuyage de ces impressions** [*L. Chambon*] (B. F. 395784, 29 août 1908-17 mars 1909).

La présente invention a pour objet un nouveau système d'impressions en bronze (or ou argent) et d'es-

suyage de ces impressions, consistant à effectuer le dépôt de la poudre de bronze uniquement sur la partie du papier qui a reçu préalablement l'impression au mordant, ce dépôt étant obtenu dans ces conditions, par l'emploi de moyens mécaniques consistant à faire usage d'un cylindre distributeur lisse, gravé en creux, qui correspond à l'impression bronzée à obtenir, cette partie évidée du cylindre prenant, à son passage dans la boîte de distribution, la quantité de bronze nécessaire et la déposant exactement sur la partie imprimée au mordant.

Le papier A, venant de la bobine, reçoit dans l'appareil imprimeur B (qui ne sera pas décrit ici, étant donné qu'il a fait l'objet de brevets antérieurs, et qui est uniquement représenté ici par le schéma de ses organes principaux) une impression au mordant, qui lui est donnée par le cylindre imprimeur b^1.

De là il arrive à l'appareil distributeur de bronze C, où il passe entre deux cylindres c^1 et c^2, dont le dernier c^2, qui forme la contre-partie du premier, est généralement garni d'une matière souple (cuir ou caoutchouc).



Appareil pour imprimer du papier en bronzé.

Le cylindre c^1, qui possède un creux c^3 correspondant à la partie du cylindre b^1 qui a donné l'impression au mordant, a un développement identique à celui de ce dernier; par suite, à chaque révolution des cylindres c^1 et c^2, le creux c^3 dépose, sur la partie imprimée au mordant b^1, la poudre de bronze qu'il a reçue à son passage dans la boîte b^3, analogue à l'encrier de l'appareil imprimeur B.

A la sortie du distributeur C, le papier passe dans l'appareil de brossage D, où deux tampons circulaires d^1, d^2, actionnés par les engrenages hélicoïdes d^3, d^4, tournent en appuyant sur le papier et rejettent à droite et à gauche les poussières de bronze, qui tombent dans les boîtes d^5, d^6, et, de là, dans les tiroirs d^7, d^8, qui permettent de recueillir ces poussières et de les utiliser à nouveau.

Les deux tampons circulaires d^1, d^2 sont portés par des bras d^9, d^{10}, mobiles autour de l'axe d, afin de pouvoir facilement brosser ou remplacer les parties essuyant le bronze.

Un carter d^{12} enferme complètement tous ces organes, afin d'éviter la projection des poussières à l'extérieur.

Le papier, venant de l'appareil de brossage D, arrive à l'appareil d'essuyage E, où il passe entre une bande d'étoffe e^1 et une plaque réglable e^2, qui permet d'appliquer plus ou moins le papier contre cette bande d'essuyage.

Cette dernière se déroule d'un tambour inférieur e^3 pour s'enrouler sur un tambour supérieur e^4 semblable au premier, ce qui permet, lorsque la bande est complètement déroulée, d'inverser la position des cylindres et de procéder à un nouveau déroulement de la bande.

BIBLIOGRAPHIE

Traité complet d'analyse chimique appliquée aux essais industriels, par J. Post et B. Neumann et la collaboration de nombreux chimistes et spécialistes. 2e édition française, d'après la 3e édition allemande, par le docteur L. Gautier. 3e fascicule du tome Ier. Métaux, p. 561 à 862, avec 45 fig. dans le texte. Prix: 8 fr. 50 (1).

Nous avons annoncé en son temps l'apparition des fascicules I et II du tome Ier. Le présent fascicule III leur fait suite. Il traite des métaux. La partie relative au fer a été rédigée par le professeur A. Ledebur; les métaux autres que le fer, ont été traités par le docteur B. Neumann.

(1) Librairie Hermann et fils, 6, rue de la Sorbonne, à Paris.

La Chimie industrielle moderne, par Francis J.-G. Beltzer. Tome Ier. Industrie chimique minérale. — Métalloïdes. 1 vol. de 710 pages, avec 165 figures dans le texte. Prix broché : 20 fr. (1).

Voici la préface de l'auteur.

« La préparation générale des corps simples ou des composés chimiques dans les laboratoires ne vise souvent qu'un but purement scientifique.

« Dans l'industrie, la fabrication de ces mêmes éléments ou produits chimiques doit s'effectuer dans des conditions économiques de rendement et de prix de revient qu'il ne faut jamais perdre de vue.

« Ces facteurs doivent être constamment présents à l'esprit, et il faut toujours chercher à les améliorer.

« Aussi bien en science qu'en industrie, on ne devra jamais oublier les grands principes fondamentaux énoncés par Lavoisier et Mayer.

« *La conservation de la matière ou de l'énergie* guidera toujours l'industriel soucieux de récupérer les pertes inévitables de la pratique.

« Il est évident qu'il est impossible de capter industriellement certaines pertes.

« Le rapport entre les quantités de matière et d'énergie qu'on aura réalisées, et les quantités qu'on aurait dû récupérer pour satisfaire le principe de la conservation, doit tendre de plus en plus vers l'unité ; *c'est le rendement*.

« Pour rétablir l'équilibre économique entre la consommation et la production de la matière et de l'énergie, dont les transformations seraient parfois désastreuses, si on envisageait seulement les rendements pondérables, on doit faire intervenir un autre facteur.

« Ce facteur *principal*, en industrie, représente la valeur monétaire ou commerciale des produits obtenus, comparativement à ceux mis en œuvre.

« L'idéal industriel est donc de mettre en œuvre des matières premières peu coûteuses, de valeur nulle ou même de valeur négative, et d'en tirer des produits fabriqués de valeur aussi grande que possible.

« Il va sans dire qu'on envisagera également le coût de la main-d'œuvre et de l'énergie nécessaires, car la matière première n'est pas le seul facteur qui intervienne dans l'établissement du prix de revient.

« Les augmentations de poids qu'on obtient avec certains produits, *par suite d'oxydations, d'hydratations*, etc., ainsi que les qualités commerciales obtenues sont encore à observer.

« Il faut autant que possible éviter *la production de résidus inutiles*, car ils se traduisent par une perte sèche. — Les résidus de fabrication sont souvent inévitables, mais on doit chercher à les obtenir de telle façon qu'on puisse leur appliquer *une valeur cotée*.

« D'ailleurs, l'évolution industrielle et commerciale change bien souvent la face des choses. Tels produits, fabriqués antérieurement, sont devenus maintenant des résidus, et réciproquement.

« L'industriel doit chercher des applications pour ses résidus, comme pour ses produits commerciaux ; il doit même souvent, en raison de leur quantité, essayer de développer leurs applications pour pouvoir les écouler plus facilement.

(1) Envoi franco contre mandat-poste de cette somme adressé à la *Revue*.

« Un autre point très important, sur lequel il est utile d'insister, *c'est d'assurer un écoulement facile de la production*. On doit se rendre compte, avant d'entreprendre une fabrication, de l'importation et de l'exportation des produits en vue, connaître leur consommation mondiale, leurs facilités de transport et le coût de ce transport.

« Enfin, l'établissement des usines et les frais entraînés sont encore quelquefois des facteurs très importants, surtout quand il faut appliquer des taux d'amortissement élevés. — La récupération des énergies perdues (*chaleur, électricité, force motrice*, etc.) joue un rôle aussi considérable que celui de la récupération des résidus matériels. Le rendement dans la fabrication est fonction directe de cette récupération.

« Ces quelques considérations montrent à quel point le problème industriel et économique de la fabrication des produits chimiques est compliqué.

« Il faut non seulement résoudre le côté technique, parfois très difficile, mais encore le côté commercial qui est souvent très laborieux.

« Pour obtenir des conditions favorables de fabrication, les industriels ont songé à réunir, dans une même usine, les préparations de plusieurs produits ayant des rapports communs.

« C'est ainsi qu'au siècle dernier, *la fabrication de la soude Leblanc* entraînait celle de l'acide sulfurique, du sulfate de soude et de l'*acide chlorhydrique*, lequel était au début *un résidu* de fabrication.

« Ce résidu est devenu le produit principal ; tandis que le sulfate de soude est maintenant plutôt considéré comme résidu, depuis *la substitution de la soude Solvay à la soude Leblanc*.

« L'acide chlorhydrique fut utilisé pour la fabrication du chlore et du chlorure de chaux, qui étaient alors des produits principaux.

« Toutes ces fabrications réunies constituaient *la grande industrie chimique*. Actuellement, *le chlore et le chlorure de chaux* sont eux-mêmes devenus des résidus. *La fabrication de la soude électrolytique* jette sur le marché du chlorure de chaux, ou *chlore résiduaire*, qui a cependant encore une certaine valeur.

« On voit, par cet exemple, que l'évolution industrielle et économique s'accomplit suivant les progrès techniques réalisés et d'après les débouchés nouveaux des produits fabriqués.

« Certaines industries, connexes autrefois, sont actuellement disloquées : elles n'ont plus que des rapports lointains.

« On fabrique, par exemple, l'acide sulfurique pour des applications plus nombreuses et tout à fait différentes.

« L'acide nitrique, les nitrates, les chlorates, sont obtenus par des procédés chimiques ou *électrochimiques*, absolument indépendants les uns des autres.

« Certains produits, qui autrefois étaient des objets de curiosité, deviennent industriels.

On leur trouve des applications qui stimulent leur industrialisation. *L'air liquide* est fabriqué pour l'obtention de l'oxygène et de l'azote ; *l'hydrogène liquide*, pour l'obtention des basses températures.

« *Les métaux et terres rares* : rhodium, thorium, titane, tantale, cérium, etc., trouvent maintenant des applications qui se développent journellement.

« Les nouveaux corps, *hélium*, *radium*, etc., sont désirés pour leurs applications. Leur valeur actuelle incite les industriels à rechercher tous les moyens possibles pour pouvoir livrer ces produits à la consommation. *L'aluminium* n'était-il pas, au temps de Sainte-Claire-Deville, un métal de curiosité, valant très cher ? Actuellement, on l'emploie d'une façon courante, et son prix dépasse à peine celui du cuivre, métal employé depuis la plus haute antiquité.

« Il en est de même des produits organiques. En moins d'un demi-siècle, si on envisage les produits rares du début, peu employés, qui sont devenus maintenant des produits communs de première nécessité, on se demande quelle sera la progression suivie et quel sera le terme final de cette progression.

« Dans ces conditions, je pense qu'un *Traité de chimie industrielle moderne* doit adopter une classification analogue à celle habituelle des éléments, tout en ménageant la connexité de quelques industries inséparables au point de vue économique.

« Cet ordre, modifié judicieusement, en tenant compte des liens qui unissent certaines industries entre elles, répond au desiderata moderne.

« Il est évident que, pour être complet et détaillé, un pareil traité nécessiterait des volumes considérables.

« Cependant, en observant que, dans l'industrie, *on procède presque toujours par analogie*, d'après des méthodes générales, qui reviennent fréquemment dans chaque cas particulier, il est possible, après avoir détaillé une fabrication qui servira de type à celles analogues, de condenser brièvement ces dernières.

« Ainsi *les procédés de condensation des acides* sont analogues dans beaucoup de cas : *les préparations mécaniques des minerais, les traitements métallurgiques par voie sèche, les traitements chimiques par voie humide, les traitements électrométallurgiques et électrochimiques*, etc., procèdent de méthodes générales, qui s'appliquent, avec des modifications souvent peu importantes, dans tous les cas semblables.

« L'industrie chimique dispose en ce moment d'un matériel général applicable dans beaucoup de cas particuliers.

« Chaque fois qu'il sera possible de condenser de cette façon une fabrication analogue déjà détaillée par un exemple type, je m'empresserai de le faire.

« De même, j'éviterai de décrire certains procédés très connus et peu usités maintenant, car ils ont été étudiés souvent avec détails dans des ouvrages spéciaux.

« J'indiquerai les sources bibliographiques, où le lecteur pourra puiser d'une façon efficace pour son édification.

« Toutes les fois qu'il me sera possible de le faire, je donnerai des devis d'installations d'usines, pour la fabrication d'une quantité donnée de produit marchand : les appareils et machines perfectionnés employés couramment, et les prix de revient des produits fabriqués.

« En dehors des documents personnels que j'ai pu recueillir dans ma carrière industrielle, il est évident que j'ai dû aussi faire usage de documents bibliographiques, me permettant de poursuivre l'œuvre entreprise. Le lecteur sait que la bibliographie relative aux industries chimiques est considérable. Je ferai néanmoins mon possible pour signaler les principaux ouvrages dans lesquels il pourra puiser des détails plus complets.

« J'indiquerai, aux chapitres divers, les principales publications modernes concernant ces chapitres.

« Le programme ainsi tracé s'adresse aux industriels, chefs d'usines, directeurs, chimistes, contremaîtres, élèves des écoles industrielles, etc.

« J'espère qu'il sera utile à tous, heureux si plusieurs passages peuvent leur procurer une ample moisson ».

Organische Farbstoffe-Ergänzung der Vorlesungen über chemische Technologie, von docteur H. Wichelhaus. Geh. Regierungsrat. Professor und Direktor des technologischen Instituts der Universitat Berlin. 1 vol. de 149 pages avec 19 figures dans le texte. Prix : 10 marks 50. Dresden Verlag. von Th. Steinkapff.

Une première partie de 47 pages, est consacrée aux matières premières et à leur préparation. Dans la seconde partie, l'auteur traite des couleurs, celles-ci sont divisées en classes habituelles : nitrées, azoxy, azo, etc.

La partie pratique proprement dite est forcément restreinte, étant donné le petit volume de l'ouvrage, mais la partie théorique, avec formules, est bien résumée et complète.

Maltmaterialienkunde als Gredlage der Maltechnik, Fur Kunststudierende, Künstler, Maler, Lackierer, Fabrikanten und Handler, von docteur A. Eibner. Berlin, Verlag. von Julius Springer, 1909. 1 vol. de 480 pages (165 × 240.)

L'auteur, après avoir donné, en deux chapitres formant 61 pages, quelques notions de chimie et de physique, aborde la nomenclature des couleurs, puis les méthodes générales d'emploi de ces couleurs, et enfin l'analyse qualitative et quantitative des substances et des couleurs employées en peinture.

La première partie traite des couleurs minérales, organiques, et enfin des couleurs d'aniline.

La deuxième partie est consacrée aux matières, huiles, essences, résines, etc., qui entrent dans les peintures. L'étude des laques forme un chapitre spécial, ainsi que celui des vernis.

Le livre de M. Eibner est très documenté et il renferme beaucoup de renseignements et d'indications précieuses pour les peintres, les fabricants et les marchands de couleurs.

Une table alphabétique très complète (16 pages) termine cet ouvrage très intéressant.

Encyclopédie universelle des industries tinctoriales et des industries annexes, publiées sons la direction de M. Jules Garçon. Fascicule 43, *Deutsche chemische Gesellschaft*, par M. Paul Richard, 1 vol. de 110 pages (165 × 255).

L'arrivée de ce volume à couverture verte a dû ranimer l'espoir des souscripteurs de cette vaste entreprise, d'autant plus qu'une circulaire encartée dans le fascicule annonce l'apparition des suivants nos 44, 45 et 46, suivie aussitôt du fascicule 90 consacré aux brevets français ; viendra ensuite, dit toujours la circulaire, le

fascicule très important relatif aux travaux de l'Académie des sciences de Paris.

Il est vrai que la fin de la circulaire est plutôt réservée sur la possibilité de la réalisation matérielle de ce qui est indiquée au commencement. Cette réalisation semble être subordonnée à de nouveaux concours à obtenir avant 1911 et notamment la formation d'une Société savante, qui aura pour premier objet d'assurer le développement intégral de l'Œuvre et sa continuité à travers les temps. Souhaitons bon succès aux efforts de M. Garçon et espérons qu'ils lui permettront d'achever son intéressante, mais combien lourde entreprise.

Pour en revenir au fascicule 43, il est formé d'extraits de travaux, plutôt théoriques, parus dans les *Berichte* de 1868 à 1900, et très bien résumés par M. Richard.

Memento du Chimiste (Ancien agenda du Chimiste). Recueil de tables et de documents divers indispensables aux laboratoires officiels et industriels, publié sous la direction de MM. A. Haller, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences de Paris, directeur de l'Ecole de physique et chimie de la ville de Paris, et Ch. Girard, directeur du Laboratoire municipal de Paris, avec la collaboration de MM. De Brevans, Charon, Génin, De Grammont, Griner, Laroche, Persoz, Pons, De Raczkowski, Rocques, Sanglé-Ferrière, Truchon. 1 vol. de 758 pages, avec nombreux tableaux et figures. — Cartonné toile souple, 12 fr. (1).

Voici l'ancien Agenda du Chimiste ressuscité sous le nouveau titre : *Memento du Chimiste*. Ce nouveau venu serait-il annuel, comme son prédécesseur, ou seulement édité de temps à autre. La préface est muette sur ce point. Disons seulement que la première édition, parue vers le milieu de l'année 1907, est encore la seule en vente. La préface de M. Haller indique bien le but du nouveau livre.

« Tous les chercheurs de la chimie, tous les fidèles, sont unanimes à reconnaître les signalés services qu'ont rendus, et que rendent encore, les différentes éditions de l'*Agenda du Chimiste*, dont le premier volume, paru en 1877, eut une suite ininterrompue de successeurs jusqu'en 1897 inclusivement.

« Imaginé et élaboré au laboratoire de Wurtz par un groupe de disciples de l'illustre Maître, parmi lesquels nous ne citerons que G. Salet, qui en fut l'initiateur, Henninger, Ch. Girard et Pabst, ce petit livre fut recommandé aux chimistes, physiciens, essayeurs, pharmaciens, métallurgistes, etc., par le vaillant professeur de la Faculté de médecine.

« Très modeste au début, l'ouvrage subit dans la suite des additions nombreuses et des remaniements successifs, de façon à toujours être à la hauteur des progrès de la science.

« Son utilité devint d'ailleurs à ce point manifeste, qu'il ne tarda pas à servir de modèle et qu'il suscita la création de volumes analogues à l'étranger.

« A la mort de Wurtz, Ch. Friedel prit le petit livre sous son égide et, plus tard, G. Salet eut pour successeur Alphonse Combes, qui apporta de larges contributions personnelles à l'œuvre de ses devanciers et de ses collaborateurs.

« Cette nouvelle direction fut, hélas! également éphémère, et l'édition de 1897 fut publiée sous les auspices de Charles Girard, G. Griner et Pabst.

« Le vingt et unième volume marqua la fin de la carrière de l'*Agenda*. Il devait clore la série.

« Sa disparition ne fut pas immédiatement ressentie par le monde des travailleurs, qui, pendant quelques années encore, eurent la ressource de recourir aux anciennes éditions.

« Mais, si l'œuvre de quelques hommes de bonne volonté peut subir une éclipse, un arrêt momentané, la science elle-même suit son évolution, marque ses étapes et impose l'attention.

« Dix années, fécondes en découvertes et en inventions utiles, se sont écoulées depuis l'apparition du dernier *Agenda*.

« Il a paru à M. Charles Girard, un des rares survivants de cette phalange de jeunes savants d'alors qui furent les promoteurs de l'*Agenda*, que le moment était venu de ressusciter, sous un autre nom, l'excellent petit livre.

« S'adressant à quelques savants de bonne volonté et à ses fidèles collaborateurs du Laboratoire municipal, il a réussi à constituer un comité de rédaction qui s'est aussitôt mis à l'œuvre.

« Le présent volume, fruit de cette collaboration, tout en ayant pour certaines de ses parties des points de ressemblance avec son aîné, en diffère cependant sous bien des rapports.

« Son chapitre I renferme, comme l'*Agenda*, des documents physiques auxquels on a joint, avec raison, des tables de logarithmes, un abrégé du système C. G. S. et quelques données thermochimiques.

« Dans le chapitre II, on a réuni des documents indispensables de chimie et de minéralogie.

« Quant au chapitre III, il comprend, sous une forme claire, précise et succincte, les meilleurs procédés d'analyse appliqués aux matières alimentaires et aux produits usités dans les industries les plus diverses. Cette partie de l'ouvrage se recommande tout particulièrement à l'attention des praticiens. Les méthodes choisies et décrites ont été, les unes élaborées entièrement, et les autres soumises au contrôle le plus minutieux par les savants analystes du Laboratoire municipal. Toutes ont reçu la sanction d'une longue pratique.

« Nous sommes persuadé que, sous sa nouvelle forme, le *Memento du Chimiste* ne le cédera en rien comme intérêt à son ancien, et qu'il recevra des hommes de science, auxquels il est destiné, le même accueil favorable. »

Le Mercerisage et les machines à merceriser, par A. Chaplet et H. Rousset. 1 vol. de 156 pages (120 × 190) avec 23 figures. Encyclopédie scientifique des aide-mémoire), Masson et Cie et Gauthier-Villars, éditeurs à Paris.

Dans ce petit volume, se trouve réuni, en 9 chapitres, tout ce qui est utile à connaître du mercerisage. Après quelques généralités sur les fibres végétales (chap. I) et l'historique du mercerisage (chap. II), les auteurs donnent des détails sur le choix et la préparation des cotons (chap. III), le liquide mercerisant (chap. IV), puis ils abordent la question si importante des machines (chap. V et VI). Le traitement complémen-

(1) Envoi franco contre mandat-poste.

taire des fils mercerisés (chap. VII), leur blanchiment et leur teinture (chap. VIII), et enfin le mercerisage des tissus (chap. IX) terminent la technique proprement dite. Le chapitre X est consacré aux applications du mercerisage au coton en bourre, à la laine, aux tissus mi-laine, etc. Quelques considérations sur la direction et l'organisation de l'usine de mercerisage terminent l'ouvrage. Sous un petit volume, il renferme beaucoup de renseignements et de détails dont on pourra tirer un parti utile.

Die gesamte moderne Hutfarberei mit besonderer berücksichtigung der fabrikationswege, von Friedrich Aix. — Verlag für *Textil-Industrie*. Berlin. s. w. 48, 1909, 1 vol. broché, 152 pages : 150 × 215.

Etude détaillée des différents procédés de traitement de teinture et d'apprêt, applicables aux chapeaux de feutre et de drap, avec indication des formules tinctoriales à employer, selon la forme des chapeaux et leur destination.

Laboratory manual of dyeing, and textil chemistry, by J. Merritt Matthews. Ph. D., 1 vol. de xii-363 pages (150 × 230) cartonné. Prix : 17 fr. 50. John Wiley et sons, New York, 1909.

L'ouvrage de M. Matthews comprend 28 sections. Étude chimique des fibres textiles (5-10). Nettoyage des fibres textiles (12-25). Blanchiment de la laine (28-38). Blanchiment du coton (40-53). Classification des colorants (56 67). Applications des colorants acides (69-106). Solidité des colorants (108-115). Application des colorants basiques sur laine et sur soie (118-123). Colorants basiques sur coton (124-145). Couleurs substantives sur coton (149-157) sur laine et sur soie (161-181). Colorants à mordant sur laine (183-191). Colorants développables sur coton et sur soie (194-200). Colorants soufrés sur coton (203-208). Usages des extraits en teinture (210-216). Colorants naturels (218-236). Colorants minéraux (239-252). Colorants à cuve (254-263). Essais des teintures (265-279). Réactions chimiques des teintures (281-285). Miscellanées sur les essais des teintures (286-2291). Essais et solidité des colorants (292-307). Analyse des fibres textiles (310-323). Appendice (326-336).

Comme on le voit par cette nomenclature, l'ouvrage de M. Matthews est très complet. Dans l'esprit de l'auteur, il doit servir de guide aux élèves des écoles textiles ou autres possédant une branche d'enseignement de la chimie technique, c'est pourquoi chaque section est munie d'un certain nombre d'interrogations formant des exercices utiles à l'enseignement.

Die unterscheidung von Baumwolle und Leinen, von professor doctor Alois Hersoy, 2e édition. Brochure de 36 pages (140 × 200) avec 25 figures dont 2 planches coloriées. Prix : 1 fr. 50. Verlag für *Textil-Industrie*. Berlin, s. w. 48, 1908.

Étude des méthodes microscopiques permettant de distinguer le coton, la laine ou la soie, en les soumettant à l'action des agents chimiques ou tinctoriaux.

SOIE ARTIFICIELLE

Vereinigte Glanzstoffabriken Elberfeld.

Cette Société est, comme on le sait, la Société mère, d'où est sortie une série de filiales dans les différents pays. Elle exploite l'usine de Morschwiller, près de Mulhouse.

Les bénéfices annoncés s'élèvent à
2.876.889 marks contre
2 528.000 pour l'exercice précédent.

Après amortissement, le bénéfice net est de 2.091.923 marks (2.145.918 en 1907).

Le capital de la Société est de 2.500.000 marks, le dividende proposé sera de 40 p. 100.

Une filiale de la Société, *La Soie artificielle de Givet*, vient de gagner un procès contre la Société des Soies artificielles de Hal (Belgique), qui a été condamnée pour vol de secrets de fabrication.

SITUATION DES PRODUITS CHIMIQUES ET DE L'IMPRESSION SUR TISSU DANS LA RÉGION ROUENNAISE.

On lit dans le compte rendu de la Chambre de commerce de Rouen, pour le quatrième trimestre de l'année 1908 :

Indienne. — La mauvaise situation signalée pour le troisième trimestre ne s'est pas améliorée. Les clients sont toujours très réservés et attendent pour acheter que la marchandise leur fasse défaut.

La saison d'été qui se fait en ce moment est très mauvaise et présente un déchet de 40 p. 100 sur une année normale.

Il résulte de ce manque d'ordres que certains établissements chôment un jour par semaine ; d'autres arrêtent un certain nombre de machines à imprimer.

Les affaires avec l'Algérie et nos autres colonies sont presques nulles ; on a des offres pour la grande exportation, mais à des prix tellement bas qu'on ne peut les accepter et qui prouvent que nos concurrents étrangers sont aussi avides d'affaires que nous.

Produits chimiques. — La vente des produits chimiques a été sensiblement affectée par le ralentissement de la marche de la plupart des industries : il y a eu diminution générale des quantités vendues et, pour quelques-uns, notamment pour les acides minéraux, baisse des cours.

Il y a eu également, par suite de la mévente, réduction des prix des produits pyroligneux ; mais cette baisse a été à peu près compensée par une hausse correspondante de l'alcool méthylique.

L'industrie du celluloïd, qui avait été si brillante pendant quelques années, traverse actuellement une période difficile. Par suite de la crise américaine, l'exportation des objets finis a été très contrariée ; il y a eu surproduction et en même temps réduction notable des prix de vente.

Ce numéro a été mis à la poste, à Tours, le 1er mai à 7 heures du soir.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre

Tours. — Imprimerie E. Arrault et Cie.

Couleurs Salicine

pour

teintures grand teint.

1.

1,5% Jaune Salicine A
1% bichromate de potasse

2.

Orangé Salicine G
1,5% bichromate de pot

3.

1% Noir Bleu Salicine A
0,5% bichromate de potasse

4.

6% Noir Bleu Salicine A
2% bichromate de potasse

6.

Brun Salicine au chrome S
bichromate de pot

7.

3% Brun rouge Salicine R B
bichromate de potasse

8.

Noir Salicine C
bichromate de potasse

9.

6% Noir Salicine A T
2% bichromate de potasse

Impression Vigoureuse.

5.

grs. Noir Bleu Salicine A
par kg. de couleur d'impression

10.

80 grs. Noir Salicine A T
par kg. de couleur d'impression

PRODUITS DE LA MAISON KALLE & CO. AKTIENGESELLSCHAFT, BIEBRICH.

Procédé de teinture et d'impression voir au verso.

Procédé de teinture.

Jaune Salicine A.

On garnit le bain de teinture chauffé à environ 50° C. avec la solution de colorant, 10% de sulfate de soude et 2% d'acide acétique: on entre la marchandise, chauffe au bouillon en l'espace d'une demi-heure et laisse bouillir ½ heure. On ajoute alors 2—4 % de bisulfate de soude et fait bouillir encore ½ heure. Après avoir refroidi le bain épuisé jusqu'à environ 70° C. on ajoute 1 à 3% de bichromate et fait bouillir ½ à ¾ d'heure.

Au lieu d'acide acétique et de bisulfate on peut employer l'acide formique: 1 partie d'acide formique correspond à 2½ parties de bisulfate ou à 6 parties d'acide acétique à 30%.

Brun rouge Salicine RB et Brun Salicine au chrome S.

Garnir le bain de teinture avec du bisulfate de soude, 2 à 5% suivant l'intensité de la nuance, et le colorant préalablement dissous. Entrer à env. 60° C., chauffer au bouillon, bouillir ½ heure, ajouter encore 2 à 5% de bisulfate de soude ou 1 à 2,5% d'acide formique et bouillir encore ½ heure; ensuite refroidir à environ 70° C. et traiter avec les quantités indiquées de bichromate de potasse.

Orangé Salicine GR, Noir Bleu Salicine A, Noir Salicine C et AT.

On garnit le bain de teinture chauffé à environ 40—50° C. avec le colorant préalablement dissous, 10% de bisulfate de soude, ou 10% de sulfate de soude et 4% d'acide sulfurique. On entre la marchandise et teint environ ¼ d'heure à cette température, on chauffe alors au bouillon en l'espace d'une demi-heure et fait bouillir ½ à ¾ d'heure. Après avoir refroidi le bain épuisé jusqu'à environ 70° C. on ajoute 0,5—2% de bichromate, fait bouillir ½ à ¾ d'heure, puis on rince et sèche.

En remplaçant l'acide sulfurique par la même quantité d'acide formique à 90%, on obtient également d'excellents résultats.

Pour la teinture du **peigné etc. sur appareils**, il est recommandé de commencer la teinture avec 2—3% d'acide acétique; après une ébullition d'une demi-heure épuiser le bain par addition de bisulfate ou d'acide formique, et chromater comme indiqué ci-dessus.

Noir Bleu Salicine A et Noir Salicine AT.

Procédé pour l'impression vigoureux.

	Noir Bleu Salicine A		Noir Salicine AT
100 grs.	colorant	80 grs.	colorant
415 „	eau	440 „	eau
180 „	British gum en poudre cuire et ajouter à froid en remuant	180 „	British gum en poudre cuire et ajouter à froid en remuant
60 „	fluorure de chrome	50 „	fluorure de chrome
30 „	acide oxalique	30 „	acide oxalique
15 „	chlorate de soude dissous dans	15 „	chlorate de soude dissous dans
200 „	eau	200 „	eau
1000 gr.		1000 gr.	

Après impression vaporiser, sans sécher, pendant 2 fois 1½ heure, avec de la vapeur humide (env. ¼ d'atm.) puis laver, savonner et sécher comme d'ordinaire.

On peut remplacer le fluorure de chrome par la quantité correspondante de formiate ou d'acétate de chrome ou encore de chromaline

Ces colorants peuvent également se teindre sur laine mordancée au chrome.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DE LEURS APPLICATIONS AUX TEXTILES

13e Année — N° 150. — Tome XIII — 1er Juin 1909

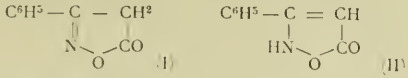
SUR UN NOUVEL ISOMÈRE DE L'INDIGOTINE

Par M. A. WAHL.

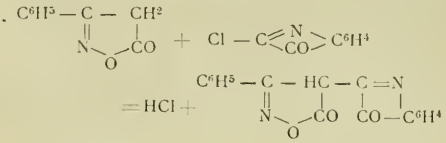
Depuis les beaux travaux de M. P. Friedländer et de ses élèves (1), l'indigotine et l'indirubine sont devenus les types d'une série de colorants nouveaux qui ont été désignés par le terme général de *colorants indigoïdes*. Les produits sont caractérisés par le groupement atomique :

suivant que les deux portions de la molécule, unies par la double liaison, sont identiques ou différentes, le colorant peut être symétrique ou dissymétrique. Les méthodes de préparation de ces dernières consistent à faire réagir le chlorure d'isatine ou l'isatine aniline sur des molécules cycliques renfermant une fonction COH^2 ou sa forme tautomère.

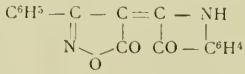
Nous avons montré, M. Meyer et moi (2), que la phénylisoxazolone réagit souvent comme un composé méthylénique (I), bien que l'on connaisse un certain nombre de réactions dans lesquelles elle se comporte comme possédant une formule tautomère (II).



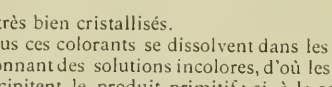
J'ai pensé que la phénylisoxazolone devait réagir avec le chlorure d'isatine pour donner un indigoïde; l'expérience a pleinement vérifié ces prévisions (3). Le mode opératoire consiste à transformer l'isatine en chlorure, en solution benzénique et à y ajouter directement, la quantité correspondante de phénylisoxazolone dissoute également dans le benzène. La couleur brune du chlorure d'isatine fait place à une coloration violette et, en chauffant au bain-marie, la matière colorante ne tarde pas à se précipiter cristallisée, on la purifie par recristallisation dans l'acide acétique bouillant, d'où elle se dépose par refroidissement, en aiguilles grenat à reflets bronzés : le rendement est à peu près quantitatif. La réaction est :



qui s'isomérise en :



ou 3 *phénylisoxazolone-2 indolindigo*. La même réaction a été effectuée sur les dérivés méthoxylés de la phénylisoxazolone, qui s'obtiennent en traitant les 3-éthers méthoxybenzoylacétiques par le chlorhydrate d'hydroxylamine. Ces trois isoxazolones sont des corps blancs cristallisés fondant respectivement l'*ortho* à 106°, le *méta* à 115° et le *para* à 143°. Traités par le chlorure d'isatine, ils fournissent les trois *méthoxy-3 phénylisoxazolone-2 indolindigo* :



tous très bien cristallisés.

Tous ces colorants se dissolvent dans les alcalis en donnant des solutions incolores, d'où les acides reprécipitent le produit primitif ; si, à la solution alcaline, on ajoute de l'hydrosulfite, la nuance passe au jaune et l'addition d'acide ne régénère plus la matière colorante ; il faut, pour la faire apparaître, ajouter un oxydant (H^2O^2 par exemple). Ni le leucodérivé, qui se trouve dans la solution d'hydrosulfite, ni le composé incolore des solutions alcalines, ne possèdent la moindre affinité pour les fibres textiles.

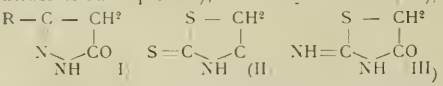
La formation d'indigoïdes, à partir de la phénylisoxazolone et de ses dérivés, montre par conséquent que, dans ces réactions, ces composés ont

(1) Friedländer, *D. chem. G.*, t. XLI, 772. *Monatshefte f. Ch.*, t. XXXI, 359.

(2) *C. R.*, t. CXLVI, p. 638.

(3) Avant de continuer ce travail, j'ai cru devoir en prévenir M. Friedländer, qui a été assez aimable pour m'abandonner cette étude qu'il avait également déjà commencée.

réagi sous leur forme méthylénique et que, dans celles-ci, les atomes d'hydrogène du CH^2 ont une mobilité particulière. Nous savons que dans les cétones, la fonction CO communique aux groupements hydrocarbonés voisins, une très grande aptitude réactionnelle. Nous venons de voir que cette propriété se retrouve chez les phénylisoxazolones ; mais elle n'est pas particulière à ces dérivés, on la rencontre également chez les pyrazolones (I), les acides rhodaniques (II), les thiohydantoïnes (III),



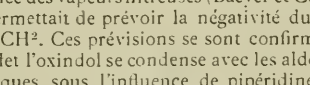
qui réagissent avec les aldéhydes, les diazoïques, l'acide nitreux, etc. Cependant dans tous ces composés, le groupement CH^2 n'est pas voisin d'une fonction cétonique, le carbonyle avec lequel il est lié, est en réalité celui d'une lactame ou d'une lactone comme dans le cas de la phénylisoxazolone. On pouvait donc se demander si, en s'adressant à des molécules plus simples, mais d'une constitution analogue, le groupement CH^2 jouirait encore des mêmes propriétés.

C'est dans ce but qu'en collaboration avec *M. P. Bagard* (1), nous avons entrepris l'étude de la lactame avec l'acide *o*-amino-phényl-acétique ou oxindol, parce qu'il présente une très grande analogie avec les pyrazolones :

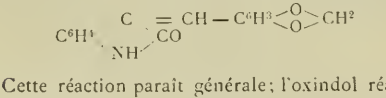
Oxindol. Pyrazolone.

et aussi parce que la formation d'isatoxine sous l'influence des vapeurs nitreuses (Baeyer et Commstock) permettait de prévoir la négativité du groupement CH^2. Ces prévisions se sont confirmées.

En effet l'oxindol se condense avec les aldéhydes aromatiques, sous l'influence de pipéridine, pour donner des combinaisons colorées cristallisées ; la seule connue jusqu'ici est celle dérivée du pipéronal et qui répond à la formule :



Cette réaction paraît générale ; l'oxindol réagit par conséquent avec les aldéhydes comme le fait son isomère l'indoxyle, en donnant naissance à une nouvelle série de combinaisons isomères des indogénides que nous appellerons *iso-indogénides*. — Au moment où nous allions publier notre travail aux *Comptes Rendus de l'Académie des sciences*, M. Von Kostaneski et Lampe (2) arrivaient, par des considérations théoriques, à envisager la possibilité de l'existence de ces iso-indogénides :



Indogénides. Iso-indogénides.

(1) A. Wahl et P. Bagard, *C. R.*, t. CXLVIII, p. 716.
(2) Kostaneski et Lampe, *Binchte*, t. XLII, p. 835.

Cette analogie nous a engagés à rechercher si les cétones fournissent également, avec l'oxindol des iso-indogénides correspondant à celles que donne l'indoxyle. Il était particulièrement intéressant d'essayer de combiner l'oxindol avec l'isatine, cette réaction devant fournir un nouveau colorant indigoïde de la composition de l'indigo.

Cette condensation est en effet des plus faciles : on chauffe l'oxindol et l'isatine au sens d'acide acétique en présence d'un peu HCl et le colorant ne tarde pas à se séparer cristallisé de la solution qui prend une teinte brune.

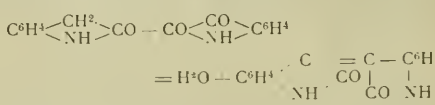
L'analyse du corps purifié conduit à la formule $C^{16}H^{10}N^2O^2$; c'est donc bien un *nouvel isomère* de *l'indigotine* formé d'après l'équation :

$$C^8H^7NO + C^8H^5NO^2 = H^2O + C^{16}H^{10}N^2O^2$$

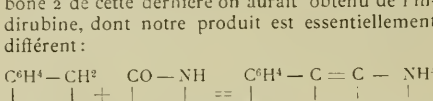
Le rendement est de 85-90 p. 100 de la théorie.

Le nouvel indigo est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, l'alcool, l'acide acétique, l'acide formique à froid, plus soluble à chaud. On peut le faire cristalliser dans l'alcool méthylique absolu en l'épuisant au Soxhlet. (Il faut 3 jours pour dissoudre 1 gramme de colorant) ; il forme alors de belles aiguilles plates rouge grenat ; la couleur de ses solutions est brun orangé avec une teinte de rouge. Chauffé sur la lame de platine, il ne fond qu'au-dessus de 350° en émettant des vapeurs jaunes, il se sublime dans le vide, sans décomposition. Il ne donne pas de cuve avec les réducteurs alcalins.

Sa constitution n'est pas douteuse, elle découle du mode de formation même :



En effet si la condensation du CH^2 avec la fonction carbonyle de l'isatine avait porté sur le carbone 2 de cette dernière on aurait obtenu de l'indirubine, dont notre produit est essentiellement différent :

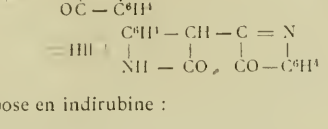


Comme certains doutes ont été émis relativement à la constitution de l'indirubine (1), que ce fait pourrait être de nature à enlever de la certitude à notre raisonnement, nous avons profité de l'occasion, qui s'offrait à nous, pour établir la constitution de l'indirubine par une nouvelle synthèse.

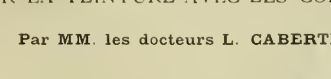
Les réactions de l'oxindol démontrent que la fonction CH^2 y jouit des propriétés constatées chez les phénylisoxazolones ; l'oxindol doit donc pouvoir réagir avec le chlorure d'isatine. C'est en effet ce que l'expérience vérifie : l'opération s'effectue en solution benzénique et l'on obtient un colorant rouge violet, dont l'analyse et les pro-

(1) Vaubel, *Cheunder Zeitg.*, t. XXV, p. 725. — Maillard, *Bull. Soc. Chim.* (III), t. XXIX, p. 757.

priétés permettent facilement de l'identifier avec l'indirubine. L'équation de la réaction est forcément la suivante :



qui se transpose en indirubine :



Cette réaction établit définitivement la constitution de l'indirubine et par conséquent la constitution du nouvel indigo. Ce dernier est donc le *33 bis indolindigo*. C'est le deuxième isomère chimique de l'indigotine que la théorie permettait de prévoir, mais qui était resté inconnu jusqu'ici. Il constitue le premier terme d'une nouvelle série de colorants indigoïdes symétriques susceptibles de pouvoir être préparés en généralisant ces réactions. C'est cette généralisation dont nous nous nous occupons en ce moment.

A. Wahl,
Maître de conférences de chimie tinctoriale
à la Faculté des Sciences de Nancy.

SUR LA TEINTURE AVEC LES COLORANTS SUBSTANTIFS COPULABLES

Par MM. les docteurs L. CABERTI, M. DELLA VALLE et C. FORNARA.

Dans un article, paru dans le numéro du mois d'avril de cette *Revue*, p. 97, M. G. Friedländer a soumis, à l'examen de ses collègues, un procédé de teinture avec colorants substantifs copulables que, dans ses lignes générales, nous avons depuis longtemps appliqué dans notre fabrication. Nous avons en effet, depuis plus de deux ans, abandonné, pour les colorants substantifs copulables, la méthode de teinture aux jiggers et employé un procédé qui diffère de celui de M. G. Friedländer, en ce que, après le foulardage dans le bain de matière colorante, nous séchons le tissu avant de le copuler avec le *rouge para* et que, dans quelques cas, nous ajoutons aussi, au bain du colorant, du β-naphtol, et cela dans le but d'obtenir des nuances plus corsées et plus vives. Dès le commencement, nous avons, à plusieurs reprises, essayé de simplifier le procédé dans le sens indiqué par M. G. Friedländer, c'est-à-dire de copuler immédiatement, après le foulardage, sans sécher ; mais, en procédant de cette manière, nous ne sommes jamais arrivés à obtenir des teintures uniformes. Nous sommes vraiment étonnés de ce que M. G. Friedländer avance, c'est-à-dire que sa méthode est particulièrement intéressante parce qu'elle permet d'obtenir, sans séchage, des nuances foncées et bien nourries : la pratique que nous avons acquise, dans l'application de notre méthode, nous permet d'affirmer que chaque fois que, par manque d'attention de l'ouvrier ou par un accident de fabrication, une pièce est copulée sans qu'elle soit bien sèche, la couleur finale est bien plus claire que ce qu'elle devrait être et en outre, elle est très irrégulière ; la nuance est souvent aussi d'un autre ton que sur les pièces régulièrement séchées. Nous avons observé ce défaut surtout dans le cas de tissus lourds, comme le pilou ou veloutine, pour lesquels le séchage à la hot-flue, principalement dans les grandes largeurs, présente quelque difficulté : c'est alors que les lisières, qui, en général, sortent de la machine parfaitement sèches, présentent, après copulation, la couleur voulue, tandis que le milieu de la pièce, encore un peu humide, reste bien plus clair et sa coloration est irrégulière. Il est donc nécessaire de bien surveiller le séchage des pièces foulardées, et nous sommes sincèrement convaincus que, bien difficilement, on pourra se passer de cette opération, si on veut une fabrication tant soit peu soignée.

Les échantillons qui accompagnent notre note sont fabriqués de la manière suivante :

Marron. Échantillon n° 72.

850 gr.	*Brun para SC* (Bayer).
90 gr.	*Noir nitrazol diamine B* (Cassella).
1 kgr. 5.	Phosphate de soude.
10 l.	Eau.
350 grs.	β-naphtol.
700 cc.	Soude caustique 36° B.
8 l.	Eau.

porter à 50 litres avec eau tiède.

Café. Échantillon n° 73.

675 gr.	*Brun nitrazol diamine B* (Cassella).
75 gr.	*Noir nitrazol diamine B.*
1 kgr. 4.	Phosphate de soude.
20 l.	Eau.
275 gr.	β-naphtol.
550 cc.	Soude caustique.
10 l.	Eau.

porter à 50 litres, avec de l'eau tiède.

Foularder, bien sécher et développer dans un bain de *rouge para* à 14 grammes de *paranitraniline* par litre, puis savonner à 80°.

Novara (Italia), mai 1909.

SUR LES PROPRIÉTÉS COLORANTES ET TINCTORIALES DE L'ACIDE PICRIQUE

Par M. LÉO VIGNON.

J'ai étudié les propriétés colorantes et tinctoriales de l'acide picrique, dissous dans l'eau, l'alcool absolu, l'éther et le benzène :

SOLUBILITÉS	ACIDE PICRIQUE DISSOUS DANS 100 GR. DE DISSOLVANT	
	A LA TEMP. DE 20°	AU POINT D'ÉBULLITION
	—	—
Eau (Marchand). . .	0,60	à 77° 3,8
Alcool absolu. . . .	6,23	66,22
Éther	2,06	—
Benzène.	5,27	123,4

Coloration des dissolutions. — Les solutions d'acide picrique dans ces dissolvants sont diversement colorées.

En examinant, au colorimètre Dubosc, des solutions d'acide picrique à 1 p. 1.000, on trouve, pour les intensités colorantes :

Solution dans	l'eau (type).	1.000,0
—	l'alcool absolu . . .	256,0
—	l'éther	2,4
—	le benzène.	2,1

Essais de teinture sur laine. — J'ai fait des teintures comparatives avec des flottes de 1 gramme de laine dans 500 centimètres cubes de solutions chauffées 30 minutes au bain-marie, un peu au-dessous du point d'ébullition de chaque dissolvant.

Pour chaque dissolvant, les teintures ont été faites :

1° solutions à 1 p. 4.000 { 1 *a* sans acide / 1 *b* avec 1/10000 d'HCl.

2° solutions à 1 p. 40.000 { 2 *a* sans acide / 2 *b* avec 1/10000 d'HCl.

Après teinture, chaque échantillon a été bien tordu, rincé deux fois à l'eau distillée (400 cc.) : on les a comparés ensuite au point de vue de l'intensité colorante. Voici les résultats constatés :

	SOLUTIONS D'ACIDE PICRIQUE, 1 P. 4.000 DE DISS.	
	SANS ACIDE	
	—	
Eau.	jaune très foncé estimé. . . .	100
Alcool. . . .	à peu près incolore estimé . .	1
Éther	— — . . .	1
Benzène . . .	— — . . .	1
	AVEC ACIDE	
	—	
Eau.	jaune très foncé, estimé. . . .	100
Alcool. . . .	à peine coloré, —	0,5
Éther	— —	0,5
Benzène . . .	— —	0,5

	SOLUTIONS D'ACIDE PICRIQUE 1 P. 40.000 DE DISS.	
	SANS ACIDE	
	—	
Eau	incolore	
Alcool . . .	—	
Éther. . . .	—	
Benzène. . . .	—	
	AVEC ACIDE	
	—	
Eau	jaune très foncé estimé . . .	100
Alcool	à peine coloré estimé	1
Éther.	—	1
Benzène. . . .	—	1

Comparaisons colorimétriques des bains avant et après teinture.— D'autre part, on a comparé, au colorimètre, la coloration des bains avant et après teinture (ces derniers étant ramenés au volume primitif) :

	INTENSITÉ COLORANTE DES BAINS	
	AVANT TEINTURE	APRÈS TEINTURE
	—	—
Eau	100	62
Alcool.	100	104
Benzène	100	100
Éther.	100	225

On a reconnu que les bains de l'alcool et de l'éther s'étaient hydratés pendant la teinture, et avaient subi, par cette cause, un accroissement de coloration.

Pour éliminer cette cause d'erreur, on a dosé la couleur dans les bains, avant et après teinture, par évaporation, en faisant une correction pour les matières cédées par la laine pendant la teinture, et en tenant compte du colorant ayant pu être entraîné par la vapeur du dissolvant.

	RÉSIDU DE 40 CC. (CORRECTIONS FAITES)	
	AVANT TEINTURE	APRÈS TEINTURE
	—	—
Alcool.	0,0090	0,0088
Benzène	0,0095	0,0094
Éther	0,0098	0,0096

L'épuisement a été sensiblement nul.

Conductibilités électriques (solutions aqueuses et alcooliques). — J'ai mesuré les conductibilités électriques comparées des différents bains de teinture, en déterminant l'intensité d'un courant donné, passant dans une même longueur des liquides expérimentés.

Les résultats sont exprimés en milliampères :

	Milliampères
	—
Eau distillée, température 18°	1,4
— — 80°	3,0
— avec 1/10000 HCl t. 18°.	41,0
— — 1/4000 ac. picrique t. 18°. . .	31,0
— — — — t. 80°. . .	36,0
— — 1/40000 — t. 18°. . .	10,5
— — — — t. 80°. . .	15,0
— — 1,10000 HCl-1/4000 ac. picr. t. 18°	45,0
— — — — — t. 80°	47,5
— — — 40.000 — t. 18°	41,5
— — — 40.000 — t. 80°	46,0
Alcool-température 18°.	0.1
— — 70°.	0,25
— avec 1/4000 acide picrique t. 18°.	4,30
— — — t. 70°.	10,90
— 1/40000 — t. 18°.	0,50
— — — t. 70°.	1,40
— — 1/10000 HCl-1/4000 acide picr. t. 18°.	28,0
— — — — — t. 70°.	34,0
— — — — 40.000 — t. 18°.	25,0
— — — — 40.000 — t. 70°.	31,0

Les solutions dans l'éther et le benzène, avec ou sans acide, n'ont pas de conductibilité électrique appréciable, dans les conditions observées.

Conclusions. — 1° La coloration des solutions d'acide picrique, dans les dissolvants expérimentés, varie dans le même sens que la conductibilité électrique de ces solutions;

2° Les solutions aqueuses d'acide picrique teignent la laine et s'appauvrissent, quand leur conductibilité électrique atteint une certaine valeur. Cette condition peut être réalisée, soit en augmentant la quantité d'acide picrique dissous, soit en ajoutant au bain un acide tel que l'acide chlorhydrique;

3° En solution alcoolique, la fixation de la matière colorante est très faible, en présence d'un dix-millième d'HCl, malgré une conductibilité électrique assez considérable.

Il semble que la fixation de l'acide picrique sur la laine soit due, dans les conditions où j'ai opéré, à une réaction chimique de la fibre sur la matière colorante, fortement ionisée, au sein de l'eau.

Cette réaction chimique ne paraît pas être un phénomène de salification; la teinture de la laine par l'acide picrique, en effet, ne se produit pas en milieu benzénique; or, j'ai montré, dans une précédente communication (Comptes rendus, 6 juillet 1908), que l'acide picrique dissous dans le benzène s'unissait aux bases organiques, et formait des sels avec de grands dégagements de chaleur.

BLEU CIBA ET SEL D'INDIGO

Par C. FEHLING.

Dans un article publié dans le numéro d'avril de cette *Revue*, p. 98 et intitulé « Bleu ciba et sel d'indigo », M. le docteur Neuenhaus me reproche d'avoir cité à tort quelques ennuis résultant de l'application du *sel d'indigo* en grand. Malgré « l'expérience personnelle » de M. Neuenhaus, je me vois forcé de maintenir mes dires, car il est incontestable que, dans le développement du *sel d'indigo*, on observe fréquemment des rappliquages de la couleur, un rétrécissement du tissu, ainsi qu'un toucher dur et des blancs souvent grisâtres. Je ne discuterai point les observations inexactes de M. Neuenhaus et me bornerai simplement à préciser quelques faits.

L'impression du *sel d'indigo* est suivie d'un passage de la pièce au large dans un bain de soude caustique marquant 20° B., à 70° C. Il est évident que l'on cherche à éviter toute formation de plis pendant le parcours de la marchandise; néanmoins, il arrive constamment que les lisières des tissus serrés, sous l'action de la soude caustique, se plissent et rappliquent, soit entre les rouleaux exprimeurs après le développement en soude caustique, soit sur les roulettes de la machine à laver au large.

Quant à l'action de la soude caustique sur le coton, M. le docteur Neuenhaus paraît l'ignorer. Il a l'air de ne pas savoir que si l'on plonge un tissu dans une solution de soude caustique, le tissu tout entier devient plus dense et plus serré, il se rétrécit et les fibres se gonflent. Cette diminution superficielle des pièces de coton passées au large dans un bain de soude caustique, à 20° B., pour le développement du *sel d'indigo* est du reste facile à constater. Des pièces de percale 22/26, marquant, avant le traitement en soude caustique, 775 millimètres de largeur, n'ont plus, après leur passage, que 737 millimètres. Le rétrécissement est donc de 4,9 p. 100. Il est vrai que, dans le finissage ultérieur des pièces, il est facile de remédier à cet inconvénient, ainsi qu'au toucher rugueux.

Le *bleu ciba* et le *sel d'indigo* se comparent difficilement, leurs procédés d'application étant tout différents. L'emploi du *bleu ciba 2 BD* est simple et ne présente pas de difficultés. Les impressions possèdent les mêmes propriétés de solidité excellente que les teintures. Si les nuances des deux produits diffèrent légèrement, il sera bon de constater aussi qu'un nuançage du *bleu ciba 2 BD* n'est point impossible, vu que les colorants se fixant à l'hydrosulfite par réduction ne font pas défaut. L'emploi du *sel d'indigo* était pratique à une époque où on n'arrivait pas facilement à imprimer l'indigo; de nos jours, ces difficultés sont vaincues, et le *sel d'indigo* trouvera, dans les *indigos bromés* soit de Bayer, soit de Hoechst, ou bien dans le *bleu ciba 2 BD* de la Société pour l'Industrie chimique, à Bâle, des concurrents sérieux.

A Déville-lès-Rouen, mai 1909.

NOUVELLES COULEURS

BRUN NOIR KATIGUÈNE BR EXTRA. (*Farbenf. v. F. Bayer.*)

(*Ech.* n° 74.)

L'intérêt de cette nouvelle marque de *brun noir katiguène* paraît être son bas prix. Il possède le même rendement et des propriétés analogues aux marques déjà connues *B extra*, *BW extra*, *R extra* (voir *R.G.M.C.*, t. X, p. 142), *N* (voir *R.G.M.C.*, t. VII, p. 135).

Les teintures directes tiennent bien au bouillon; un traitement aux sels métalliques améliore encore leur solidité.

La teinture s'effectue sur bain alcalin de sulfure et sulfate de sodium.

Rouge anthracène au chrome G. (*Cassella et Manufacture lyonnaise.*)

(*Ech.* n° 75.)

Le *rouge anthracène au chrome G*, par sa solidité à la lumière et au foulon, et son rouge garance si répandu, offre un réel intérêt.

Il convient en outre, comme colorant rouge, pour nuances composées, étant donnée sa propriété de se prêter à tous les modes de fixation usités en teinture. Sa solidité ne varie pas, que l'on teigne sur bain acide en traitant ensuite au bichromate, soit en un seul bain additionné de bichromate, ou encore sur mordant de chrome.

Procédé de teinture: a) *Chromatage après teinture.* — On teint, avec 10 p. 100 de sulfate de soude et 2-3 p. 100 d'acide acétique; on entre à 45-50° C., chauffe au bouillon qu'on maintient pendant environ 20 minutes et, au bout de ce temps, on épuise le bain en y ajoutant peu à peu 1 à 3 p. 100 d'acide sulfurique ou d'acide formique; on refroidit ensuite le bain et on traite, pendant une demi-heure, à trois quarts d'heure au bouillon, avec une quantité de bichromate de potasse représentant la moitié ou les deux tiers de la quantité de colorant employée.

b) *Procédé « chromate ».* — On garnit le bain avec les quantités nécessaires de colorant, préalablement bien dissous et on fait bouillir. On refroidit ensuite et un peu avant d'entrer la marchandise, on ajoute la quantité nécessaire de bichromate et 2-3 p. 100 de sulfate de magnésie en solution, puis on entre la laine, vers 80-90° C. On la manœuvre pendant quelque temps, à cette température, on chauffe au bouillon, que l'on maintient pendant 1 heure et demie à 2 heures. Pour des teintes claires et moyennes, le bain est suffisamment épuisé : tout au plus ajoute-t-on encore pour des teintes foncées 1 à 3 p. 100 d'acide acétique, après avoir fait bouillir pendant une heure.

c) *Sur mordant de chrome.* — On mordance au bouillon, pendant 1 heure un quart à 1 heure et demie, avec

2-4 p. 100 de bichromate de potasse
1,5-3 p. 100 de crème de tartre

suivant l'intensité de la teinte. On rince la marchandise et on teint en bain nouveau avec addition de 1 à 2 p. 100 d'acide acétique.

On commence vers 40° C., chauffe au bouillon et teint, à cette température, pendant 1 heure et demie à 2 heures, en ajoutant 4-6 p. 100 d'acide acétique, pour épuiser le bain.

Cyanols d'alizarine EF et B, violet cyanol d'alizarine R (*Cassella et Manufacture lyonnaise*).

(*Ech.* n°s 76 à 78.)

Ces nouveaux colorants pour laine se distinguent par leur unisson facile et leur bonne solidité à la lumière. Ils se teignent d'une façon très simple, sur bain additionné d'acide sulfurique. Ils sont recommandés pour la production de tons bleus et violets solides à la lumière et, en combinaison avec d'autres colorants solides à la lumière, pour la production de toutes nuances composées. *Ils sont particulièrement intéressants pour la teinture des filés et des tissus, pour lesquels on exige une très grande solidité à la lumière comme dans l'industrie des tapis et des tissus pour ameublement.*

Ils conviennent aussi à la teinture de la soie, les teintes sont très solides à la lumière.

Le *cyanol d'alizarine EF* est le produit unissant le plus facilement de cette série, de sorte qu'il est tout indiqué, non seulement pour les nuances bleues, mais aussi pour les nuances composées. Comme il réserve, en blanc, les effets de soie ou de coton, il est employable pour la teinture des tissus contenant de ces effets.

Le *cyanol d'alizarine B* est encore supérieur à la marque EF comme solidité à la lumière. Il convient particulièrement bien pour la production de bleus vifs. Les teintures, traitées au bichromate de potasse, ou obtenues sur mordant de chrome, ne sont pas altérées sensiblement dans leur nuance. Ce produit peut, par conséquent, servir aussi au nuançage de colorants au chrome, appliqués d'après les différentes méthodes en usage, et être combiné à d'autres colorants d'alizarine.

Le *violet cyanol d'alizarine R*, seul ou combiné avec les cyanol d'alizarine et autres colorants de bon unisson et solides à la lumière, convient pour la production de nuances héliotrope, lilas violet, prune et grenat, d'une bonne solidité à la lumière.

De plus, les trois colorants peuvent être utilisés pour l'impression sur soie et sur laine, notamment pour l'impression des filés pour tapis et pour l'impression Vigoureux.

Procédé de teinture: *Laine* : On teint, selon le procédé usité pour les colorants unissant facilement, avec addition de

10 p. 100 sulfate de soude crist. et
10 à 15 p. 100 bisulfate de soude (suivant l'intensité de la nuance) ou
20 p. 100 sulfate de soude et
3 à 5 p. 100 acide sulfurique.

Pour des tissus carbonisés et non neutralisés, on commence à teindre avec le sulfate de soude seul et l'on rajoute plus tard, s'il y a lieu, un peu de bisulfate de soude.

Soie : On teint de la façon habituelle sur bain de savon de grès coupé avec de l'acide sulfurique.

Vert brillant d'alizarine G. (*Cassella*).

(*Ech.* n° 79.)

Le *vert brillant d'alizarine G* donne des teintes vert bleuâtre solide à la lumière et résistant bien au lavage, au foulon et aux alcalis.

Ce colorant peut être employé d'après toutes les méthodes usitées jusqu'à présent ; par exemple : teinture en bain faiblement acidulé à l'acide acé-

N° 72. — **Marron** (Voir article Caberti).

N° [illegible] **Café** (Voir article Caberti).

N° 74. — **Bleu noir katiguène BR** extra conc. (9 0/0) [*By.*].

N° 75. — **Rouge anthracène au chrome** [illegible]

N° 76. — **Violet cyanol d'alizarine R** [*C.*].

N° 77. — **Cyanol d'alizarine B** (2 0 0) [illegible]

N° 78. — [illegible]**ol d'alizarine EF** (2 0/0) [*C.*].

N° 79. — **Vert brillant d'alizarine G** (2 0 0) [*C.*].

N° 80. — **Bleu oméga au chrome B** (4 0/0) [*S.*].

N° 81. — **Bleu oméga au chrome R** (4 0 0) [*S.*].

N° 82. — **Noir oméga au chrome PB** (7 0/0) [*S.*].

N° 83. — **Noir oméga au chrome PY** (7 0 0) [*S.*].

tique, suivie ou non d'un traitement en bichromate de potasse.

Teinture avec addition de bichromate de potasse (procédé « chromate ») ou encore teinture sur mordant de chrome.

Le *vert brillant d'alizarine G* est intéressant pour la production des nuances grand teint sur laine en pièces (drap d'uniformes), en flottes, en bourre et laine peignée. Il présente aussi de l'intérêt pour l'impression Vigoureux, pour la teinture des filés pour tapis, ainsi que pour la production de teintes solides à la lumière, sur soie.

Procédé de teinture : *Laine* : a) *Teinture directe ou bichromatée après teinture.* — On teint dans un bain renfermant :

10 à 20 p. 100 de sulfate de soude crist. et
2 à 4 p. 100 d'acide acétique (suivant l'intensité de la teinte) ;

on entre vers 50° C., chauffe au bouillon en une demi-heure et teint au bouillon pendant environ trois quarts d'heure : au bout de ce temps, on épuise en ajoutant, petit à petit, un peu d'acide acétique. Pour chromater les teintes, on ajoute au bain une quantité de bichromate de potasse égale à la moitié du colorant employé et fait bouillir pendant une demi-heure.

b) *Procédé chromate.* — Après avoir garni le bain avec le colorant, bien dissous dans l'eau chaude, on porte le tout au bouillon, puis refroidit un peu et ajoute le bichromate de potasse (la moitié de la quantité de colorant employée) ainsi que 2 à 3 p. 100 de sulfate de magnésie ; on entre vers 80-90° C. On manœuvre pendant quelque temps, à cette température, puis on chauffe au bouillon, qu'on maintient pendant environ 1 heure et demie. S'il s'agit de teintes claires ou moyennes, le bain est épuisé ; pour les teintes foncées, il convient d'ajouter lentement 1 à 3 p. 100 d'acide acétique, après avoir fait bouillir pendant 1 heure.

c) *Teinture sur mordant de chrome.* — On mordance, suivant l'intensité de la nuance, avec :

2 à 3 p. 100 de bichromate de potasse et
2 à 2,5 p. 100 de crème de tartre

porte au bouillon, pendant 1 heure et demie, rince et teint en bain nouveau, avec addition de 1 à 2 p. 100 d'acide acétique. On commence vers 50° C., chauffe au bouillon et teint à cette température pendant environ 1 heure et demie. Pour épuiser le bain, on ajoute lentement, s'il y a lieu, un peu d'acide acétique, au bout d'une heure de bouillon.

Soie : On teint comme d'habitude dans un bain de savon de grès coupé avec un peu d'acide acétique.

Noir oméga au chrome PB et PV
Bleu oméga au chrome B et R (*Fab. de prod. chim. ci-dev. Sandoz*).
(*Ech.* n°s 80 à 83.)

La bonne solubilité de ces colorants les recommande pour la teinture en appareils et la teinture des tissus de laine épais, ou serrés. Naturellement ils peuvent aussi bien teindre la laine en bourre, en peigné, en écheveaux.

La teinture s'effectue de la façon suivante : Pour 100 kilogrammes de laine, on fera bouillir une demi-heure avec le colorant et 4 p. 100 acide acétique à 40 p. 100, puis on laissera refroidir à 75° C. et ajoutera 2 p. 100 bichromate de potassium, 1 p. 100 acide sulfurique à 66° B. On remontera au bouillon, que l'on maintiendra 1 heure à 1 heure un quart. On lavera et séchera.

Avec les noirs, on prendra 9 p. 100 de colorant : avec les bleus, 4 p. 100 suffiront. Les colorants peuvent se mélanger les uns avec les autres.

Les teintures, en bleu ou en noir, sont très solides à la lumière, au foulon, au potting, au frottement, à la sueur, etc.

Les *noirs PB et PV* présentent en outre une belle fleur à reflet bleuté. Ces colorants paraissent intéressants pour les nuances demandant une solidité sérieuse.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Comité de Chimie.

ROUEN. — *Séance du* 16 *avril* 1909.

La séance est ouverte à 5 heures un quart.

Sont présents : MM. E. Blondel, Houzeau, Gascard, Frey, Michel, Reber, Le Roy, Labarre, Lemyre, R. Blondel, G. Masure.

Absents et excusés : MM. O. Piéquet et Gasly.

M. E. Blondel préside.

Il est tout d'abord question du procédé Grosmann pour la séparation du nickel et du cobalt. Ce procédé est actuellement à l'étude chez Malétra. Les essais se poursuivent au laboratoire. La Commission se prononcera lorsque ces essais seront terminés.

M. Labarre donne lecture d'une note sur le travail de M. Duchemin sur l'utilité de protéger les usines de distillation du bois par le relèvement des droits de douane sur le méthylène, l'acétone et l'acide formique. Le Comité remercie M. Labarre et décide la publication dans le *Bulletin* de son intéressante note.

Lecture est ensuite faite du pli cacheté déposé le 25 janvier 1899 à la Société Industrielle de Rouen par M. G.-A. Le Roy, relatif à un nouveau procédé de fabrication du nitrite de soude par l'électrolyse. Le Comité demande l'impression au *Bulletin* de ce très intéressant travail.

M. Blondel invite le Comité à rechercher un titulaire pour l'attribution de la donation Schultz.

La séance est levée à 6 heures trois quarts.

A l'issue de la séance, un dîner amical réunit la plupart des membres du Comité.

REVUE DES JOURNAUX

ANALYSE

MATIÈRES ORGANIQUES (Dosage de l'azote dans les). par MM. H. BENNET (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1909, p. 291).

La méthode de Kieldahl pour le dosage de l'azote est sujette à plusieurs causes d'erreurs, et on a imaginé de nombreux appareils pour en tirer le meilleur parti possible. Le procédé de l'auteur ne demande pas d'appareil spécial et se pratique avec une simple fiole.

La réaction entre l'ammoniaque et la formaldéhyde, qui donne de l'hexaméthylènetétramine, a été employée, depuis plusieurs années, pour doser la dernière, mais ce n'est que récemment qu'on l'a appliquée au dosage de l'ammoniaque. Si l'on ajoute une solution de formaldéhyde à un sel ammoniacal, il se forme de l'hexaméthylènetétramine, mais l'acide du sel est mis en liberté et peut être titré. Ce dosage de l'ammoniaque peut être combiné avec la méthode de Kieldahl pour l'estimation de l'azote dans les matières organiques.

La matière à examiner est mise à digérer avec de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'on obtienne une liqueur claire, et l'excès d'acide est neutralisé avec précaution au moyen de soude caustique, jusqu'à ce qu'on obtienne une légère coloration rose avec la phénolphtaléine. On ajoute une solution neutre de formaldéhyde, qui agit suivant l'équation :

$$2.\ SO^4(NH^4)^2 + 6\ CH^2O = 2.\ SO^4H^2 + N(CH^2)^3N = CH^2)^3 + 6\ H^2O$$

L'hexaméthylènetétramine est tout à fait neutre pour la phénolphtaléine et l'acide mis en liberté est titré avec une solution de soude N/10, jusqu'à ce que la coloration rose revienne.

Ce procédé convient très bien en particulier pour le dosage de la peau dans les cuirs.

Le tableau suivant montre les résultats obtenus avec des cuirs traités par le nouveau procédé et par celui de Kieldahl.

Numéros des échantillons de cuir	Azote en p. 100	
	Méthode à la formaldéhyde	Méthode de Kieldahl
1	12.20	12.20
2	12,50	12.48
3	12.20	12.20
4	14,70	14.68
5	14.90	14.90
6	12.08	12,12
7	12.21	12.19
8	11.64	11.61
9	13,23	13.24
10	11.67	11.65
11	12.40	12.40

La méthode a été appliquée aux liqueurs de chaux, au cuir et à la suite. R.

PRODUITS CHIMIQUES

SUR LE TÉTRACHLORURE DE CARBONE, par M. L. RADCLIFFE (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1909, p. 22[illegible]).

L'auteur a montré que le tétrachlorure de carbone, mélangé à la phenylhydrazine, donne naissance à un corps cristallisé incolore, fondant à 198°-200°, se dissolvant difficilement dans l'eau, mais facilement soluble dans l'alcool et l'ether. La solution alcoolique devient rouge par les alcalis. Le corps ne renferme pas de CS^2, comme l'auteur l'avait cru d'abord.

La triéthylephosphine diluée à l'éther, mélangée avec le tétrachlorure de carbone, pur ou renfermant du CS^2, donne aussi un composé blanc, qui est probablement une combinaison moléculaire des deux corps. Ce procédé ne peut servir non plus à déceler et à doser CS^2.

L'auteur a cherché à résoudre la question par une méthode physique, par la détermination des points d'ébullition et des indices de réfraction de mélanges en quantités déterminées de CCl^4 et CS^2. La méthode donne de bons résultats.

Par la voie chimique, il convertit le sulfure de carbone en xanthate de potasse et titre celui-ci avec une solution normale d'iode N/1. Une fiole renfermant 25 centimètres cubes de potasse alcoolique et munie d'un bouchon est pesée : on introduit avec une pipette 1 centimètre cube de l'échantillon de CCl^4. On bouche bien et repèse. Au bout de cinq minutes, on rend la liqueur légèrement acide avec de l'acide acétique étendu, en se servant de phénolphtaléine comme indicateur. On ajoute de l'eau distillée, refroidit et traite par un excès de bicarbonate de soude solide, qui rend le liquide lateux. Puis on titre avec la solution d'iode N/1 et l'amidon. Les réactions chimiques sont les suivantes :

$$KOH + C^2H^5.OH + CS^2 = C^2H^5KOS^2 + H^2O$$
$$C^2H^5KOS^2 + CH^3.CO^2H = C^2H^5OS^2 + CH^3.CO^2K$$
$$2.C^2H^5OS^2 + I^2 = 2.C^2H^5OS^2 + 2\ HI$$

Le tableau suivant donne les résultats correspondants à des mélanges de CCl^4 et de CS^2.

Mélanges en p. 100		Analyse
CS^2	3,80	3,81
—	5,53	5,42
—	8,76	8,94
—	11,80	11,80
—	16 00	15,88

R.

HUILE POUR ROUGE TURC (Recherches sur l'et ses dérivés, par MM. A. GRUN et M. WOLDENBERG (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1909, p. 490).

L'huile pour rouge turc, obtenue par l'action de SO^4H^2 concentré sur l'huile de ricin, et en dissolvant le produit résultant dans une solution d'ammoniaque ou de soude, est un mélange très compliqué de dérivés de l'acide ricinoléique, $C^{17}H^{32}(OH)COOH$. Il renferme, à l'état de sels, de l'acide ricinoléique libre, de l'éther sulfurique et l'éther sulfurique de l'huile de ricin, peut-être aussi un glycéride mixte de l'acide ricinoléique sulfoné, de l'éther sulfurique, de l'acide dioxystéarique, de l'anhydride ricinoléique, des acides polyricinoléiques et d'autres composés compliqués.

La réaction de l'acide sulfurique sur l'acide ricinoléique ou son glyceride a été souvent étudiée. Néanmoins, la marche de la réaction avec le temps est toujours très incertaine, et le produit le plus important,

l'éther sulfurique de l'acide ricinoléique n'a pas été étudié à fond, ni même isolé à l'état pur, et n'a jamais été caractérisé par ses dérivés.

Dans leurs recherches, les auteurs ont remplacé le glycéride, c'est-à-dire l'huile de ricin, par l'éther méthylique qui donne une réaction analogue, en supprimant certaines difficultés. Les essais ont porté sur les points suivants :

1° Action de SO^4H^2 sur l'acide ricinoléique et son éther méthylique;

2° Action de l'acide chlorosulfurique sur l'acide ricinoléique et son éther méthylique (préparation de l'éther sulfurique, $C^{17}H^{32}(OSO^3H)COOH$);

3° Préparation de l'acide ricinostéaroléique et de son éther sulfurique;

4° Synthèse de l'éther sulfurique de l'acide ricinoléique dibromé;

5° Transformation directe de l'éther méthylique de l'acide ricinoléique en éther méthylique de l'acide 12-hydroxystéarique;

6° Préparation de l'acide 12-hydroxystéarique et sa transformation en éther sulfurique;

7° Préparation des acides polyricinoléiques.

L'acide sulfurique réagit violemment avec l'acide ricinoléique ; à la température ordinaire, le mélange se colore immédiatement en noir, par suite de l'oxydation du composé organique et de la formation d'anhydride sulfureux. Il faut donc opérer au moins à 0° : même avec cette précaution, l'addition de chaque goutte de SO^4H^2 donne une élévation de température. L'éthérification est beaucoup plus lente qu'on ne pourrait s'y attendre : il ne se forme que de petites quantités de l'éther sulfurique de l'acide ricinoléique, et dans les premières heures il ne se forme pas d'éther sulfurique de l'acide dihydroxystéarique.

Le mélange est un liquide limpide, homogène, dans lequel on ne peut déceler ni acide ricinoléique libre, ni acide sulfurique. Il est probable qu'il se produit d'abord une addition d'acide sulfurique, non à la double liaison de l'acide ricinoléique, mais au groupe hydroxyle alcoolique (ou plutôt à son atome d'hydrogène) et qu'il se forme un sel instable, qui se décompose au titrage.

$$C^{17}H^{32}\begin{cases}OH.H^2SO^4\\COOH\end{cases} + 3\ KOH = C^{17}H^{32}\begin{cases}OH\\COOK\end{cases} + K^2SO^4 + 3H^2O$$

L'addition à la double liaison se fait lentement. Si on laisse le mélange au repos, jusqu'à ce que la première réaction, l'éthérification, se soit faite quantitativement, ce qui se détermine par le *nombre ou l'indice d'acide*, le *nombre ou l'indice de Hubl* (1) montre que l'addition à la double liaison s'est faite à un degré notable. De la diminution du nombre de Hubl (15,6), on peut calculer que le mélange contient environ 18 p. 100 d'un acide saturé, l'acide 9-12-dihydroxystéarique,

$$CH^3(CH^2)^5 - CH.OH - (CH^2)^2 - CH.OH - (CH^2)^7 - COOH$$

et il s'ensuit que environ un quart de la quantité d'acide ricinoléique réagit dans ce sens. Comme l'acide dihydroxystéarique n'est pas à l'état libre, mais à l'état d'éther mono et peut-être disulfurique, la diminution observée du nombre d'acide n'est pas due exclusivement à l'éthérification de l'acide ricinoléique.

Le nombre d'acide, déterminé après cent quinze heures de réaction, coïncide avec celui qui est calculé pour la formation quantitative de l'éther sulfurique de l'acide ricinoléique. Mais la réaction secondaire, qui consomme aussi de l'acide sulfurique, montre que, même après un aussi long espace de temps, la première réaction n'est pas complète.

Outre les deux réactions mentionnées, il en reste une troisième à considérer, la formation d'anhydrides de l'acide ricinoléique, qui tend aussi à diminuer le nombre d'acide. En résumé, ce mode de préparation de l'éther sulfurique de l'acide ricinoléique n'est pas convenable.

Les conditions de réaction avec l'éther méthylique de l'acide ricinoléique sont encore plus compliquées, parce que, dans ce cas, il y a d'une part diminution dans l'acidité du mélange par suite de l'éthérification du groupe hydroxyle alcoolique, par l'addition sur la double liaison, et que, d'autre part, un accroissement de l'acidité est possible par suite d'une saponification. Néanmoins la série des essais montre une diminution continue du nombre d'acide et du nombre de Hubl, et par conséquent un progrès simultané des réactions de substitution et d'addition. Au bout de cent dix-huit heures, le mélange contient 14 p. 100 d'acide saturé ; environ 18,5 p. 100 de l'éther de l'acide ricinoléique mis en œuvre, a fixé de l'acide sulfurique sur la double liaison. Il faut donc encore recourir à une méthode meilleure pour préparer l'éther sulfurique de l'acide ricinoléique. Un grand nombre d'essais ont conduit à adopter l'emploi de *l'acide chlorosulfurique* en milieu neutre. Le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et d'autres dissolvants essayés, ont dû être abandonnés pour l'éther. L'éther pur obtenu de cette manière,

$$CH^3(CH^2)^5 - CH(OH) - CH^2 - CH = CH - (CH^2)^7 - COOH + ClSO^3H = HCl + CH^3(CH^2)^5 - CH(O\,SO^3H) - CH^2 - CH = CH - (CH^2)^7 - COOH$$

a été étudié et ses propriétés reproduisent, en partie, celles qui ont été données pour le produit industriel. Le produit est très stable en solution alcaline, jusqu'à un certain degré dans l'eau froide, mais instable en milieu acide. En faisant bouillir une solution éthérée étendue, il semble se produire une séparation quantitative d'acide sulfurique. On n'a pas fait remarquer jusqu'à présent que, dans ce procédé, l'acide ricinoléique n'est pas entièrement régénéré : une grande partie est convertie en anhydride, sans qu'on sache quel produit se forme. On peut admettre l'un ou l'autre des deux corps,

$$CH^3(CH^2)^5 - \underset{\underset{O}{|}}{CH} - CH^2 - CH = CH - (CH^2)^7 - C = O$$

(Lactone de l'acide ricinoléique)

$$CH^3 - (CH^2)^5 - CH - O - CO(CH^2)^7 - CH = CH - CH^2 - CH(OH) - (CH^2)^5 - CH^3$$
$$CH^2 - CH = CH - (CH^2)^7 - CO\,OH$$

(Ether ricinoléique de l'acide ricinoléique)

Il est possible aussi qu'il se forme un lactide de l'acide ricinoléique.

Les auteurs ne sont pas arrivés à préparer directement l'éther sulfurique de l'éther méthylique de l'acide ricinoléique. Cela tient à ce que l'éther méthylique se saponifie partiellement, malgré toutes les précautions. Le produit principal est aussi l'éther sulfurique de l'acide libre.

La réaction de l'acide chlorosulfurique sur les autres dérivés de l'acide ricinoléique s'effectue sans grandes difficultés. La principale vient de la préparation des

(1) Nombre d'acide = mg. KOH pour 1 gramme de substance. Nombre de Hubl = le p. 100 d'iode, qui peut être ajouté.

matières premières : cela est vrai en particulier pour l'acide 12-hydroxystéarique, que les auteurs ont finalement préparé par la réduction catalytique du ricinoléate de méthyle en solution éthérée, et par saponification de l'éther saturé ainsi obtenu. L'éther sulfurique de cet acide est plus stable que celui de l'acide ricinoléique. Celui de l'acide ricinostéarolique est, comme stabilité, intermédiaire entre ces deux derniers.

Dans le cas de l'éther sulfurique de l'acide ricinoléique dibromé, on a aussi observé la tendance à former un anhydride avec élimination d'eau ou plutôt d'acide sulfurique. Cet éther sulfurique est plus instable que les autres composés analogues, mais cela peut tenir à l'instabilité de l'atome de brome.

L'action du pentoxyde de phosphore sur l'acide ricinoléique, tentée dans le but de former des anhydrides ou des éthers internes, a montré qu'il se formait des produits de polymérisation, mais non des anhydrides. Les auteurs ont isolé deux acides ricinoléiques polymérisés distincts. L'un serait, d'après ses propriétés, le produit de l'union d'un nombre moindre de molécules que $(C^{18}H^{34}O^{3})^{6}$: il est soluble dans l'éther et peut redonner l'acide ricinoléique. Le second n'a pas les propriétés d'un acide gras, mais a une consistance analogue à celle du caoutchouc : il est insoluble dans les dissolvants organiques et ne peut être transformé en acide ricinoléique.

R.

EXTRAITS TANNANTS (Détermination des liqueurs de cellulose au sulfite, dans les), par MM. H. PROCTER et S. HIRST (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1909, p. 293).

Dans la fabrication de la pâte de bois par le procédé au bisulfite, le bois des conifères est traité sous pression par une solution de bisulfite de calcium, qui dissout les substances ligneuses, en laissant une cellulose relativement pure. D'énormes quantités de liqueurs résiduelles, renfermant de grandes quantités de matière végétale dissoute, sont déversées dans les rivières ou dans la mer. Après décoloration et concentration dans le vide, ces liqueurs donnent un extrait, qui à l'apparence de l'extrait d'écorce de chêne, et qui, soumis à l'essai de la poudre de peau, donne 25 p. 100 de matière tannante ou de substances absorbées par la peau. Cet extrait est vendu sous le nom d'*extrait de sapin*. Si on l'emploie seul pour le tannage, on n'obtient pas un produit méritant le nom de cuir : la surface de la peau semble tannée, mais l'intérieur n'est pas modifié, et la peau se dessèche comme de la corne, avec une vilaine couleur. Mais si l'on a donné un tannage préalable avec les matières tannantes usuelles, ou si l'on a employé un mélange de celles-ci et d'extrait de sapin, les cuirs ressemblent à ceux que donne le tannage ordinaire de sorte que l'extrait de sapin semble capable de donner de la solidité et du poids, bien qu'il ne renferme pas probablement de corps analogues aux tannins ordinaires. L'addition de cet extrait aux matières tannantes paraît donc une falsification et il est intéressant de pouvoir le déceler.

A cet effet, on modifie, comme suit, l'essai ordinaire à l'aide de l'acide chlorhydrique, qui sert à déceler la gélatine : 5 centimètres cubes de la solution d'extrait, ou autre, 5 centimètres cubes d'aniline, on secoue bien et ajoute ensuite 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. Avec les extraits ordinaires, la liqueur se clarifie immédiatement, tandis que s'il y a un peu d'extrait de sapin dans la liqueur, il se forme rapidement un précipité, qui finit par monter jusqu'à la surface du liquide.

La matière tannante de l'extrait de sapin, ainsi nommée parce qu'elle a été déterminée par absorption au moyen de la poudre de peau, dosée par la méthode du permanganate de Loewenthal, au lieu de 25 p. 100 d'acide gallotannique, n'en donne réellement que 4 p. 100. On peut donc doser approximativement l'extrait de sapin, s'il est renfermé en quantité considérable, en comparant les résultats obtenus avec les deux méthodes.

Le tableau suivant donne en acide gallique les valeurs comparatives des matières tannantes, absorbées par la poudre de peau, de 3 échantillons d'extraits de cellulose au sulfite, et la valeur moyenne des matières tannantes des extraits d'écorce de chêne et de châtaignier, avec lesquels on fait le plus souvent le mélange.

Extrait	Valeur en acide gallique de 1 gr. de tannin
Extrait de sapin n° 1	0.129
» » n° 2	0.090
» » n° 3	0.137
Moyenne	0.110
Extrait de châtaignier	0.602
Extrait de chêne	0.527

P.

ALBUMINOÏDES (Contribution à l'étude des), par MM. H. DAMIANOVICH et L. GUGLIALMELLI (1).

Les composés albuminoïdes renferment un grand nombre de groupes atomiques fondamentaux (noyaux, chaînes latérales, groupes fonctionnels, etc.), et il y a lieu de chercher les moyens appropriés capables de révéler l'existence de ces groupements, mais sans troubler d'une manière fondamentale l'équilibre du système. Dans ce but, les auteurs ont pris comme point de départ la formation de matières colorantes par l'action de l'acide nitreux à froid et à l'*abri de la lumière* sur l'albumine ordinaire et par copulation subséquente avec des phénols ou des amines de la série cyclique. Chemin faisant, ils ont eu l'occasion de toucher à diverses questions, qui ont une relation intime avec la constitution des albuminoïdes et leur travail renferme trois parties principales, la première relative aux matières colorantes albuminoïdes, la seconde aux impressions photographiques obtenues aux dépens de ces matières colorantes, et la troisième qui renferme quelques considérations théoriques et expérimentales sur la constitution des albuminoïdes.

Matières colorantes dérivées des albuminoïdes. — L'albumine d'œufs en solution chlorhydrique, traitée par le nitrite de soude en solution à 2 p. 100 à froid et *en pleine obscurité*, se transforme en une substance d'un jaune intense, instable à la lumière et se décomposant en prenant une teinte crème pâle. Ce premier composé, sous l'action d'un phénol en solution alcaline ou d'une amine phénolique en solution acide, se transforme en une matière colorante de propriétés analogues à celles qu'on obtient par la copulation des diazoïques avec les mêmes phénols et amines.

La diazotation et la copulation étaient effectuées dans une chambre noire, éclairée à la lumière rouge. Avec l'α-naphtol en solution alcaline étendue, il se fait une matière colorante rouge très soluble dans les conditions

(1) *Contribucion al estudio de los Albuminoïdes*. Buenos-Aires, 1909.

de l'expérience, et virant à l'orange par l'acide acétique. Avec le β-naphtol on obtient un colorant rouge plus intense, sensible aussi à l'acide acétique. La résorcine en solution alcaline et la naphtylamine en solution acétique donnent un beau rouge écarlate. Tous ces colorants donnent des laques insolubles avec les sels de fer, cobalt, nickel, chrome, etc.

On peut interpréter la formation de ces matières colorantes en admettant la diazotation de un ou plusieurs groupes aminogènes de la molécule albuminoïde, lesquels doivent être nécessairement unis à des noyaux benzéniques, pour pouvoir engendrer des colorants analogues à ceux qu'on obtient avec les amines cycliques.

Impressions photographiques sur l'albumine diazotée. — F. Farrel, en étudiant la sensibilité à la lumière du diazoïque de la laine et de la soie, obtenu par l'action de l'acide nitreux sur ces fibres, eut l'idée d'appliquer cette propriété caractéristique de beaucoup de diazoïques à la photographie (1). Ses premiers essais avec la laine ne donnèrent pas de bons résultats, à cause de la surface irrégulière des tissus faits avec cette fibre. Avec la soie, il obtint des résultats satisfaisants.

Sa méthode consiste à traiter la soie par une solution chlorhydrique de nitrite de soude à l'abri de la lumière, puis à l'impressionner par celle-ci et à révéler l'image latente avec une solution alcaline et étendue d'un phénol, ou avec une solution acide d'une amine. Les deux se copulent avec la base diazoïque qui n'a pas subi l'action de la lumière, pour donner une matière colorante, dont la nuance dépend de la nature du phénol et de l'amine. Les deux naphtols donnent une coloration rouge, qui vire à l'écarlate par l'acide acétique. La résorcine et les deux naphtylamines se copulent de même, en donnant des nuances différentes. Les sels métalliques modifient beaucoup la coloration.

Comme la laine et la soie renferment des principes albuminoïdes, dont les propriétés rappellent celles des véritables albuminoïdes du type de l'albumine d'œufs, les auteurs ont songé à appliquer à celle-ci le procédé de Farrel. L'albumine était d'abord battue avec son volume d'eau et filtrée, étendue sur des plaques de verre, et séchée lentement à la température ordinaire. Puis elle était sensibilisée, en plongeant les plaques dans une solution chlorhydrique de nitrite de soude à 2 p. 100, à l'obscurité, pendant plusieurs heures. Les plaques étaient lavées avec soin et séchées lentement dans une pièce obscure. Une des plaques fut exposée quelques minutes à la lumière diffuse sous un négatif et révélée avec une solution alcaline de phénol. Avec le β-naphtol on obtint une image positive rouge, virant à l'orange par l'acide acétique.

La couleur du composé diazoïque, formé par la diazotation directe de l'albumine, est d'un jaune intense et passe au crème par l'action de la lumière. A cet état, il ne peut se copuler avec les phénols, probablement parce que la lumière l'a décomposé en donnant naissance à un hydroxyde

$$R - N = N - OH = N^2 + R - OH$$

Ce procédé, convenablement perfectionné, peut donner d'excellents résultats pour obtenir des diapositifs de projection, car on peut les obtenir sans aucun grain. Il pourra aussi servir à obtenir des copies positives en couleurs brillantes de différentes nuances, suivant le sel métallique qu'on emploie pour donner plus de solidité aux teintes, et la concentration des solutions.

Considérations sur la constitution des albuminoïdes. — Les auteurs font remarquer que ce qui constitue l'originalité de leur méthode, c'est l'emploi de l'acide nitreux à froid, à l'abri de la lumière et en solutions peu concentrées. Ils ont constaté une relation intime entre la constitution des produits de décomposition de quelques albuminoïdes et l'aptitude de ceux-ci à se diazoter à froid et à l'abri de la lumière. Ainsi, les albuminoïdes susceptibles de donner des matières colorantes par la méthode décrite, comme ceux qui constituent la laine, la soie, l'albumine, la caséine récemment préparée, sont précisément ceux qui par hydrolyse ne donnent, entre autres produits de dédoublement, la *tyrosine*. Par contre, la gélatine, qui par hydrolyse ne donne pas de tyrosine, est incapable d'engendrer des matières colorantes, par diazotation et copulation consécutive.

La caséine du commerce ne donne la réaction colorée que si elle est récemment préparée, et se comporte comme l'albumine. Le lait lui-même, traité directement par l'acide nitreux, donne naissance à la base jaune, qui par copulation avec l'α-naphtol donne une matière colorante rouge, analogue aux azoïques. Il peut se faire qu'avec la gélatine du commerce il y ait une influence provenant de son mode de préparation, et que ce soit là raison pour laquelle on n'a pas obtenu de résultats positifs. Mais d'ores et déjà on peut entrevoir une relation certaine entre la faculté de donner de la tyrosine par hydrolyse et celle de donner des matières colorantes par diazotation et copulation.

L'albumine contient-elle des noyaux benzéniques? — Il y a longtemps qu'on l'a supposé, à cause des produits cycliques de la série benzénique (tyrosine, phénylalanine, etc.), obtenus par décomposition hydrolytique de l'albumine d'œufs et de beaucoup d'autres albuminoïdes. Mais on objectait que beaucoup des produits de décomposition pourraient se former juste au moment de l'action chimique, et qu'on ne pouvait affirmer si elles préexistaient réellement, puisqu'elles font partie d'un édifice moléculaire aussi compliqué que celui de ces albuminoïdes.

Néanmoins il existe des méthodes, en dehors de la décomposition, qui sont capables de révéler la présence de noyaux benzéniques et se basent sur l'important principe physico-chimique des relations entre la constitution et les propriétés des corps. C'est ainsi qu'on a pu montrer que l'action de l'acide nitrique sur la laine, la soie, l'albumine, etc., donne des matières colorantes analogues, par leurs propriétés, à celles qu'on obtient quand cet acide agit sur le phénol, c'est-à-dire aux matières colorantes nitrophénoliques.

Les auteurs concluent qu'il doit exister dans ces composés au moins un noyau benzénique à fonction phénolique. Cette conclusion est d'accord avec l'expérience qui a démontré l'existence constante de la tyrosine, dérivé benzénique à fonction phénolique parmi les produits de l'hydrolyse de ces albuminoïdes. De l'action de l'acide nitreux on déduit l'existence d'un groupe amino. Donc les albuminoïdes cités renferment un noyau benzénique uni à un groupe amino. L'existence de ce dernier est très discutée, mais celle du premier reste inattaquable.

Pauly et Binz (1) ont prouvé que tous les composés albuminoïdes qui par hydrolyse donnent de la tyrosine ou de l'histidine, engendrent des matières colorantes, quand elles se combinent avec les diazoïques.

Au contraire, les albuminoïdes qui par hydrolyse ne produisent pas ces deux corps, comme les protamines, salmine, scombrine, clupéine, etc., ne donnent pas de

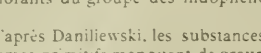
(1) *R. G. M. C.*, 1906, p. 117.

(1) *R. G. M. C.*, 1904, p. 568.

matières colorantes dans les mêmes conditions. C'est à la présence de la tyrosine que ces auteurs attribuent la faculté de la kératine, de la fibroïne et de la laine de se colorer et de se teindre fortement avec des diazoïques. De plus, en oxydant le chlorhydrate de méthylparaphénylene diamine en solution acide et en présence de laine ou de soie, ils ont obtenu des matières colorantes analogues par leurs propriétés à celles qu'on obtient dans les mêmes conditions avec les phénols, c'est-à-dire les colorants du groupe des indophénols bleu de Meldola.

Enfin, d'après Daniliewski, les substances protéiques des organismes primitifs manquent de groupes aromatiques; au contraire, dans les protéines des protoplasmas supérieurs il s'en trouve, et ils jouent un rôle si important qu'on ne pourrait conserver la vie à un animal en ne le nourrissant que de protéines privées de noyaux aromatiques.

L'albumine renferme-t-elle des groupes amino ou iminophénylés? — L'action de l'acide nitreux sur les fibres textiles d'origine animale est intimement liée au problème relatif à la nature des groupes fonctionnels nitrogénés actifs, qu'elles renferment. Théoriquement, la question est douteuse, étant donné que la formule de Schutzenberger suppose l'existence d'un grand nombre de groupes iminogènes, tandis que celle de Gautier considère le noyau fondamental de la molécule protéique comme constitué par le noyau aromatique de la tyrosine, qui, comme on le sait, est l'acide *p*-oxyphényle-propanaminoïque,



Dans les deux cas, ces conceptions théoriques s'opposent à la préexistence dans la molécule albuminoïde de groupes amino ou iminophénylés.

Richard le premier montra que l'acide nitreux est capable de former avec la laine un composé diazoïque, qui, au contact d'une solution alcaline de phénol, donne lieu à la formation d'une véritable matière colorante, de propriétés analogues aux colorants appartenant au groupe azoïque de la série cyclique. Ces expériences sont d'accord avec celles de Léo Vignon, qui a montré l'existence de fonctions basiques énergiques dans les fibres textiles animales. Prud'homme (1), sans mettre en doute les expériences de Richard, admet que ces colorations peuvent être attribuées à la formation de nitroso-amines aux dépens du groupe iminogène, composés avec lesquels les phénols donnent également lieu à des colorations variées. A l'appui de sa manière de voir, il apporte l'expérience suivante, basée sur la propriété qu'ont les groupes aminogènes, d'engendrer des fonctions acides quand on fait agir sur eux un mélange d'aldéhyde formique et d'acide sulfureux; les groupes iminogènes ne possèdent pas cette propriété. La laine soumise à ce traitement donne des résultats négatifs, comme le montre la teinture en fuchsine, colorant nettement basique. Au contraire si l'on fait agir SO^2 seul, la laine se teint bien avec ce colorant. Si le mélange de CH^2O et SO^2 avait donné des résultats positifs, on aurait pu, selon Prud'homme, attribuer l'augmentation du pouvoir acide, soit à la fixation de SO^2 sur le groupe fondamental $NH.C^nH^{2n}CO$, soit à l'action simultanée de CH^2O et SO^2 sur les groupes aminogènes et l'expérience n'eût pas été décisive.

Les auteurs objectent à l'interprétation de Prud'homme, que la réaction peut être réversible, à la température du bain de teinture et que le groupe $NH.CH^2SO^3H$ peut redonner NH^2. V. Flick (1) a répété les expériences de Richard, en faisant agir l'acide nitreux sur la laine à l'obscurité et confirmé que la coloration jaune ainsi obtenue s'altère rapidement à la lumière. Avec les phénols et les amines, on obtient des colorations variées. Flick, avec Prud'homme, suppose que ce ne sont pas des colorants azoïques qui se forment, parce que le groupe $N = N$ ne peut expliquer l'augmentation du caractère acide de la laine, et parce que les dérivés obtenus par l'action des phénols ne remplissent pas les conditions auxquelles, suivant les théories admises jusqu'à présent, ils devraient satisfaire pour pouvoir se fixer sur les mordants métalliques. Les colorants formés ne présentent pas, d'après Flick, les caractères azoïques et se rapprochent plus par leurs propriétés des quinonoximes : la laine renfermerait des groupes iminogènes, ayant un pouvoir basique suffisant, pour fixer les colorants acides.

Les auteurs reviennent à l'albumine, qu'ils considèrent comme renfermant au moins un NH^2 uni à un noyau benzénique et peut-être aussi des groupes iminés. La facilité avec laquelle le composé formé par l'action de l'acide nitreux sur l'albumine dégage de l'azote, surtout sous l'action de la lumière, les pousse à admettre que ce dégagement est dû à la destruction des amidogènes qui se trouvent situés dans des chaînes acycliques ayant des fonctions amidées ou aminées et qui par l'action de l'acide nitreux se transforment en acides et alcools correspondants.

$$R.CO.NH^2 + O = N.OH = H^2O + N^2 + R.COOH$$
$$R.CH^2NH^2 + O = N.OH = H^2O + N^2 + R.CH^2OH$$

Le dégagement d'azote peut être dû aussi, comme le pense Farrel pour la laine et la soie, à ce que le diazoïque formé étant sensible à la lumière, est instable et subit une décomposition, qui peut s'exprimer ainsi :

$$R.N = N.OH = N^2 + R.OH$$

Il faudrait déterminer expérimentalement la formation de l'*hydroxyde* correspondant : outre la fonction phénol de la tyrosine, on devrait mettre en évidence une autre fonction phénol correspondant à cet hydroxyde.

En résumé, les auteurs supposent avec Gautier que l'albumine renferme comme support fondamental un noyau central (noyau de la tyrosine), autour duquel se groupent les chaînes latérales constituées par les uréides de Schützenberger ou par les polypeptides de E. Fischer, formées par l'association d'aminoacides avec des amines et comprenant toutes les matières protéiques, mais avec la différence que ce noyau, d'après la manière de voir des auteurs, doit contenir un aminogène, qui lui est lié directement. Si l'on n'admet pas ce noyau aminophénylé, on ne peut interpréter convenablement la formation de matières colorantes par diazotation et copulation consécutive.

R.

MATIÈRES GRASSES (Sur une réaction colorée des), par M. **ERNEST SCHLUMBERGER** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1909, p. 32).

L'intense coloration, allant du rouge jusqu'au violet prune, qui se produit lorsque l'on fait agir, dans certaines conditions, de l'acide sulfurique concentré sur le mélange d'une matière grasse avec un sucre, ne semble pas jusqu'ici avoir beaucoup attiré l'attention des chi-

1 *R. G. M. C.*, 1898, p. 212.

1 *R. G. M. C.*, 1900, p. 71.

mistes ; à ma connaissance, du moins, il n'y est fait allusion dans aucun ouvrage. Et, pourtant, cette réaction paraît avoir été connue depuis longtemps, car elle m'a été signalée, il y a tout juste un demi-siècle ; il est vrai que le vieux graveur qui me fit cette communication était une personne totalement étrangère à la chimie. Mais, après tout, le fait n'a rien de bien extraordinaire : l'huile et le sucre sont à la portée de tout le monde et le « vitriol » est également une drogue accessible à un graveur. A cette époque, je me suis borné à vérifier expérimentalement l'exactitude de l'assertion, sans faire aucune autre recherche sur ce sujet.

Étant donné le rôle important que jouent maintenant en impression et en teinture les dérivés sulfonés des acides gras, j'ai pensé qu'il pourrait y avoir quelque intérêt à examiner le fait d'un peu plus près, et j'ai constaté qu'il s'agissait là d'une réaction, non pas de la matière sucrée elle-même, mais du *furfurol* qui prend naissance par l'action de l'acide sur le sucre.

Je dirai d'abord comment il convient de s'y prendre pour obtenir, dans de bonnes conditions, la réaction avec un sucre, à savoir avec le glucose, lequel est à préférer au saccharose.

Dans une capsule refroidie par un courant d'eau, on verse 10 grammes d'huile d'olive et on y ajoute peu à peu 10 grammes d'acide sulfurique (1). D'autre part, on fait fondre au bain-marie 5 grammes de glucose avec 2 grammes d'eau ; on laisse refroidir cette solution jusqu'au moment où elle commencerait à cristalliser, et on l'ajoute au mélange refroidi d'huile et d'acide. Après avoir mélangé, on laisse refroidir entièrement, puis, en évitant que la température dépasse 35°, on ajoute peu à peu encore 30 grammes d'acide sulfurique. On porte alors la capsule au bain-marie et, après y avoir placé un thermomètre, on chauffe doucement en agitant constamment. La coloration qui, pendant la seconde addition d'acide, a généralement viré déjà un peu au rougeâtre, devient de plus en plus intense, rouge cerise d'abord, puis pourpre. Vers 55°, on cesse de chauffer ; du fait de la réaction, le thermomètre monte alors spontanément jusque vers 60°, température qu'il convient de ne pas dépasser. Le produit présente alors une coloration violet prune vif intense, paraissant noir en couche épaisse ; on perçoit une odeur très sensible de SO^2, en même temps qu'une odeur spéciale qui caractérise la réaction.

La coloration observée est propre à la solution sulfurique de la combinaison qui a pris naissance, combinaison que, pour abréger, j'appellerai provisoirement *acide furfuroléique* ; cette coloration disparaît lorsqu'on verse le produit dans l'eau. Il se précipite alors une substance brune, de consistance plus ou moins visqueuse, que l'on peut laver, comme je l'indiquerai plus loin pour le produit obtenu directement avec le furfurol.

Tous les corps gras neutres naturels qui contiennent de l'oléine, de même aussi que l'acide oléique libre, donnent une réaction. L'huile de ricin et l'acide ricinoléique donnent une réaction semblable, mais le produit est un peu différent, comme je le montrerai plus haut en parlant de la réaction avec le furfurol.

Au lieu du glucose, on peut employer toutes les substances que l'acide sulfurique convertit en glucose : matière amylacée, cellulose, saccharose ; mais, notamment avec le saccharose, il faut alors prendre quelques précautions pour éviter la carbonisation.

Ainsi qu'il a été dit plus haut, je me suis rendu compte qu'en réalité la substance qui entre ici en réaction est, non pas le glucose, mais le furfurol. Pourtant, je n'ai pas réussi du premier coup avec cette dernière substance. Le furfurol à l'état isolé est, en effet, énergiquement attaqué et détruit par l'acide sulfurique concentré. C'est pourquoi l'on ne réussit pas en partant des corps gras neutres ; ils ne dissolvent pas le furfurol et ne sont eux-mêmes attaqués par l'acide sulfurique qu'avec une certaine lenteur, d'où il résulte que le furfurol est détruit avant que la réaction ait pu se produire.

Il faut partir des acides gras libres, acide oléique ou acide ricinoléique, lesquels, d'une part, dissolvent facilement le furfurol et, d'autre part, se combinent immédiatement avec SO^4H^2. La réaction a lieu entre 1 molécule de furfurol et 1 molécule d'acide oléique ; cependant, pour des raisons que je dirai plus loin, il est préférable d'opérer avec un excès de ce dernier.

On dissout 1 gramme de furfurol dans 10 grammes d'acide oléique. D'autre part, dans une capsule refroidie par un courant d'eau, on verse 30 grammes d'acide sulfurique et on y ajoute très lentement, et en évitant tout échauffement, le mélange d'acide oléique et de furfurol ; les additions doivent être faites par très petites quantités, les premières, presque goutte à goutte, et en agitant fortement, et l'on ne doit faire une nouvelle addition que lorsque le mélange est redevenu parfaitement homogène. Au début, la substance prend une teinte jaune brun vif ; mais, sur le pourtour de la capsule, là où intervient un peu d'humidité atmosphérique, l'on voit bientôt se produire de jolies teintes roses. Au fur et à mesure que l'on continue les additions, la coloration du mélange devient de plus en plus rouge, pour passer finalement au pourpre foncé, paraissant noir en couche épaisse. Une goutte du produit diluée dans un excès d'acide sulfurique s'y dissout en rouge cerise. Comme lorsqu'on opère avec un sucre, on perçoit une odeur très sensible d'anhydride sulfureux et, en même temps, l'odeur spéciale que j'ai également mentionnée.

Lorsque la solution de furfurol dans l'acide oléique a été entièrement versée dans l'acide sulfurique, on agite le mélange encore pendant quelques minutes, puis on le verse dans 150 centimètres cubes d'eau tiède, en agitant fortement. Au bout de quelque temps, le produit se réunit à la surface, en un liquide noir, visqueux, que l'on achève de laver par redissolutions dans l'eau chaude et précipitations par NaCl, suivant le procédé habituel.

Le produit se présente finalement sous la forme d'un liquide très visqueux, paraissant noir, mais qui est brun rougeâtre en couche mince ; il possède la légère odeur caractéristique déjà perçue pendant sa préparation. Il se dissout dans l'eau froide, mieux dans l'eau chaude, en donnant une solution brunâtre, un peu trouble, à réaction légèrement acide ; par la saturation avec un peu de soude caustique et d'ammoniaque, cette solution devient parfaitement claire et prend une couleur brun rouge plus vif.

Une parcelle du produit, délayée avec un excès de SO^4H^2, ne reproduit plus la belle coloration rouge cerise observée pendant sa préparation : la coloration est puce violacé très intense. Je n'ai pas réussi à me rendre compte de la raison de ce changement de propriétés.

Le produit dont je viens de donner la préparation et les propriétés n'est pas le composé que j'ai appelé plus haut « acide furfuroléique », mais une dissolution de ce corps dans un assez grand excès (plus de 2 molécules) d'acide sulfoléique. Pour obtenir l'acide furfuro-

(1) L'acide sulfurique dont on s'est servi dans cet essai, ainsi que dans tous les suivants, était de l'acide *bouilli*, titrant 98,7 p. 100 de SO^4H^2.

réaction elle-même, il faut mettre en réaction 1 molécule de furfurol avec 1 molécule d'acide oléique, soit 3 4 grammes de furfurol et 10 grammes d'acide oléique. On prépare ce mélange et on le verse peu à peu dans 50 grammes d'acide sulfurique, en observant toutes les précautions indiquées plus haut. Le produit a une coloration violet pourpre très intense. Versé dans de l'eau tiède, il se précipite à l'état d'une masse poisseuse noirâtre, insoluble aussi dans les liqueurs alcalines, et qu'il est, par conséquent, fort malaisé de débarrasser de l'excès d'acide sulfurique.

Dans le produit plus maniable obtenu avec un excès d'acide oléique, l'acide furfuroléique paraît être rendu soluble à la faveur de l'acide sulfoléique avec lequel il se trouve mélangé.

Le remplacement, dans les réactions que je viens de décrire, de l'acide oléique par l'acide ricinoléique, donne des résultats à peu près parallèles, mais la réaction paraît plus difficile à régler, ce qu'il faut peut-être attribuer à la tendance de l'acide ricinoléique à se condenser en acides d'un poids moléculaire plus élevé, tendance qui a été mise en évidence par M. Juillard dans ses « Recherches sur les huiles pour rouge », qui ont été publiées dans nos *Bulletins*. La solution sulfurique a une coloration plus grenat qu'avec l'acide oléique. Le produit précipité par l'eau a une consistance plus visqueuse. Celui obtenu avec 1 molécule de furfurol pour 1 molécule d'acide ricinoléique est presque solide : même les produits préparés avec un excès d'acide ricinoléique s'émulsionnent mal avec l'eau et leur lavage est difficile.

Je m'abstiendrai de toute hypothèse sur la manière dont s'opère, dans ces combinaisons, la condensation entre la molécule de l'acide gras et celle de l'aldéhyde pyromucique. Parmi les autres aldéhydes, je n'ai soumis à quelques essais que l'acétaldéhyde et l'aldéhyde benzoïque : ni l'une ni l'autre ne s'est comportée d'une manière analogue à l'aldéhyde pyromucique.

La coloration propre, assez intense en même temps que peu intéressante, des produits que j'ai obtenus, semble exclure pour eux la possibilité d'une application en impression. Pourtant, si mes installations me l'avaient permis, j'aurais eu la curiosité d'examiner dans quel sens cette introduction d'un résidu furfuroléque dans la molécule grasse est susceptible d'influencer quelques-unes de nos laques colorées ; mais, n'ayant plus à ma disposition les ressources d'une fabrique d'indiennes, j'ai dû y renoncer.

SAVON (Action de l'acide carbonique sur les solutions de), par MM. **G. FENDLER** et **O. KUHN** (*Z. angew. Chem.*, 1909, p. 107).

Krafft et Wiglow font remarquer que, dans tous les essais relatifs à la décomposition hydrolytique des savons, il faut porter une attention spéciale à ce que l'acide carbonique soit exclu. Ils ont constaté qu'il agit sur les savons neutres pour en retirer de l'alcali. En faisant passer pendant trois heures un courant d'acide carbonique dans une solution chaude de palmitate ou de myristate de soude, ils ont obtenu la formation de quantités notables d'acides gras libres.

Les auteurs ont observé que l'acide carbonique décompose aussi à froid, d'une manière très notable, les solutions de savon alcalin, riches en alcool, et par conséquent peu ou nullement dissociées. On saponifie 5 grammes de graisse ou d'huile avec 10 centimètres cubes de potasse alcoolique 20 grammes KOH mis à 100 centimètres cubes avec de l'alcool à 70 p. 100) au refroidissement à reflux. La solution de savon est mise avec de l'eau et de l'alcool à 100 centimètres cubes, de manière qu'elle renferme 40 volumes p. 100 d'alcool. On y fait passer pendant une heure un courant de CO^2 lavé avec de l'alcool à 40 p. 100. Les solutions provenant du saindoux, du beurre, du suif, de la graisse de coco et de l'huile d'arachides se troublent plus ou moins fortement, au bout de 20 à 30 minutes : avec les huiles d'olives et d'amandes, elles restent claires, avec l'huile de lin presque claires.

Pour isoler les acides gras mis en liberté, on agite les solutions immédiatement deux fois avec 50 centimètres cubes d'éther de pétrole, à point d'ébullition très bas. Après un lavage à l'alcool à 40 p. 100, on évapore, sèche le résidu et le pèse, pour avoir *le nombre de saponification*.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Nature du corps gras	Quantité employée	Poids des acides gras	Acides gras en p. 100 du corps gras	Nombre de saponification de l'acide gras
Saindoux	5,0966	0,5067	9,94	198,5
Beurre.	5,0094	0,4007	8,00	203,9
Suif	5,2578	0,4004	7,61	204,0
Graisse de coco. . .	5,0988	0,6275	12,30	246,9
Huile d'olives	5,4870	0,7568	13,79	189,8
Huile d'arachides . .	5,5274	0,8480	15,34	194,3
Huile d'amandes. . .	5,7750	0,8375	14,50	192,1
Huile de lin	5,2040	0,7452	14,32	196,6

On a ensuite traité les solutions de savon, de beurre et de saindoux de la manière suivante. Après avoir agité avec l'éther de pétrole, on a fait passer une seconde fois le courant de CO^2, puis agité avec l'éther de pétrole, refait passer CO^2, etc. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant. Il semble que les acides à poids moléculaires les plus élevés se séparent les premiers. Il est à noter que les premières extractions à l'éther de pétrole renferment la matière non saponifiable.

N° du traitement	BEURRE		SAINDOUX	
	Acide gras en p. 100 du corps gras	Nombre de saponification du l'acide gras	Acide gras en p. 100 du corps gras	Nombre de saponification de l'acide gras
1	15,5	210,5	6,3	195,2
2	13,5	208,4	11,7	203,2
3	11,5	210,7	12,7	202,4
4	10,4	217,2	9,8	205,9
5	11,1	215,1	8,8	»
6	7,2	219,6	7,5	209,9
7	5,6	224,2	6,5	209,3
8	4,6	228,7	5,0	208,4
9	3,7	247,0	5,9	»
10	1,2	»	4,9	211,8
11	1,1	»	3,8	219,6
12	0,2	»	3,1	»

MATIÈRES COLORANTES

COLORANTS AZOÏQUES, dérivés des aminosulfonamines, par MM. **G. MORGAN** et **F. MICKLETHWAIT** (*J. Soc. Dyers and Colour.*, 1909, p. 108).

Au cours d'essais destinés à préparer des dérivés diazoïques renfermant un groupe optiquement actif,

les auteurs ont découvert que la camphoryl-β-sulfonyl-*p*-phénylénediamine, $C^{10}H^{15}O.SO^2NH.C^6H^4.NH^2$, diazotée hors de la présence d'acides minéraux, donne naissance à un diazoïmide jaune, très stable. Le seul composé connu pour avoir les mêmes caractères généraux que cette diazoimide est le corps explosif, dérivé par diazotation de la phényl-*p*-phénylénediamine,

$$C^6H^4 < \begin{matrix} N^2 \\ | \\ N.C^6H^5 \end{matrix}$$

Les auteurs sont arrivés à établir une relation de parenté entre ces deux corps, en préparant une série de para-diazoïmides, ayant les mêmes propriétés générales, mais de moins en moins stables, à mesure que la molécule devient moins acide.

La benzène-*p*-sulfonyl-phénylènediamine, diazotée en présence de HCl, donne le diazoïque,

et celui-ci, traité par l'acétate de soude, donne le para-diazoimide :

Ce corps est en cristaux jaunes, brunissant à la lumière. Il se combine par addition avec les phénols et amines aromatiques, pour donner des azoïques.

Seules, les *p*-amino-sulfonamines donnent ces diazoimides, qu'on peut regarder comme des dérivés acylés du *p*-diazoiminobenzène, non connu :

Les bases para et méta et leurs dérivés méthylés donnent des sels de diazonium stables, qui se copulent avec les naphtols et leurs dérivés sulfonés.

La toluène-*p*-sulfonyl-*p*-phénylènediamine se prépare facilement en partant de la *p*-nitraniline (2 mol.) et du toluène-*p*-chlorosulfonique (1 mol.), sous-produit sans valeur de la fabrication de la saccharine. On les chauffe ensemble quatre ou cinq heures dans le toluène : l'excès de celui-ci est enlevé par distillation sous pression réduite. On ajoute de la soude, qui dissout le produit, en séparant l'excès de *p*-nitraniline. Enfin on précipite la solution alcaline par un acide. On peut ensuite réduire directement, au moyen de l'acide chlorhydrique et du fer, ou méthyler le groupe NH, en chauffant la toluène-*p*-sulfonylnitraniline avec une solution alcoolique de soude, où l'on ajoute peu à peu de l'iodure de méthyle. La réduction de la base méthylée se fait aussi à l'acide chlorhydrique et au fer. On peut aussi faire la méthylation, en agitant la toluène-*p*-sulfonylnitraniline avec de la soude et du sulfate de méthyle.

La diazotation des aminosulfonamines et des aminosulfoneméthylamines se fait comme à l'ordinaire. Avec la toluène-*p*-sulfonyl-*p*-phénylènediamine, le chlorure de diazonium obtenu se sépare sous forme de composé incolore, peu soluble et stable, qui, traité par l'acétate de soude, fournit le diazoïmide jaune. Les sels de diazonium des métaminosulfonamides et des méta et paraminosulfoneméthylamines sont aussi stables, mais plus solubles.

On a copulé 6 bases différentes avec 5 développeurs différents. Le tableau suivant montre les nuances obtenues.

Base	Acide de Schaeffer	Acide R	Acide N et W	Acide H	Acide chromotrope
$C^6H^5.SO^2NH.C^6H^4.NH^2$ para	Rouge orange	—	Rouge	Cramoisi	—
$C^6H^5.SO^2.NCH^3.C^6H^4NH^2$ para	Rouge	Rouge	Rouge brun	Rouge	Noir
$C^7H^7.SO^2.NH.C^6H^4.NH^2$ para	Rouge	—	Rouge	—	—
Dérivé méthylé	Rouge orange	Rouge	Rouge brun	Cramoisi	Violet
$C^7H^7.SO^2.NH.C^6H^4.NH^2$ méta	Orange	Rouge orange	Orange rougeâtre	Orange rougeâtre	Cramoisi
Dérivé méthylé	Orange	Rouge orange	Orange brunâtre	Orange	Violet

Les azoïques renfermant les groupes sulfonamine et sulfoneméthylamine appartiennent à la catégorie des colorants modérément solides à la lumière. Ils ne sont pas modifiés, soit sur laine, soit sur soie, par une exposition à la lumière et à l'air de deux ou trois semaines. A ce point de vue, ils soutiennent avantageusement la comparaison avec les azoïques écarlates.

Des échantillons de flanelle furent chauffés à 45°, vingt minutes dans un bain de savon à 5 p. 100, bien lavés à l'eau chaude et séchés à l'air.

Dans plusieurs cas les colorants de sulfonamide montraient une très légère tendance à foncer, tandis que les colorants de sulfoneméthylamine n'étaient nullement modifiés. On voit donc que le caractère acide du groupe NH. SO^2R n'est pas préjudiciable à la solidité au lavage.

Les échantillons de soie furent chauffés à 45° et plongés vingt minutes dans un bain de savon à 0,2 ou 0,3 p. 100 de savon, lavés à l'eau froide et séchés à la température ordinaire. On constata une différence très marquée entre la tenue des nouveaux colorants et celle des colorants azoïques ordinaires teints sur soie. Les premiers sont à peine modifiés, tandis que les colorants dérivés de l'aniline, de la *p*-toluidine, de la *p*-nitraniline et de l'acétyle-*p*-phénylènediamine étaient démontés de façon fort appréciable. Cette solidité au savon, que possèdent les nouveaux colorants, ne saurait être attribuée à une combinaison du constituant basique de la soie avec le groupe acide NH. SO^2R, car le remplacement de l'hydrogène par CH^3 dans le groupe NH ne diminue pas la solidité au savon. Il est possible que dans une certaine mesure cette propriété soit liée à la tendance

marquée qu'ont ces colorants de sulfonamine de prendre l'état colloïdal. Par exemple le sel de sodium du second colorant du tableau, obtenu avec l'acide de Schaeffer, donne une solution à 0,5 p. 100, qui a la consistance d'une gelée mince, et une solution à 2 p. 100 est presque solide. Les autres corps de la série présentent aussi cette propriété à un haut degré.

Les six colorants préparés avec l'acide de Schaeffer ont été comparés au spectroscope avec les colorants obtenus avec l'aniline, la *p*-toluidine, la *p*-nitraniline et l'acétyle-*p*-phénylènediamine. Toute la série transmet toute la lumière des longueurs d'ondes plus grandes que les unités 5500 d'Angstrom, c'est-à-dire toute la lumière jaune et rouge et absorbe toute la lumière des longueurs d'ondes plus courtes, vert, bleu et violet.

Une série de colorants solubles à l'alcool fut préparée en copulant les six sulfonamines et les précédentes amines avec le β-naphtol. Les colorants dérivés des parasulfonamines et des parasulfonemêthylamines ressemblent au *p*-nitrobenzénazo-β-naphtol et transmettent un peu de bleu et de violet, mais la plus grande partie de cette plage est absorbée, et en réalité la lumière de longueur d'ondes d'environ 5000 unités d'Angstrom (vert) n'est pas transmise.

Ce résultat confirme ceux qui ont été obtenus en teignant les azo-sulfonamides sur laine et sur soie. On a constaté en effet que le groupe sulfonaminé dans la position para exerce une influence comparable à celle du groupe nitro dans les colorants azoïques dérivés de la *p*-nitraniline.

En résumé :

1° L'introduction du groupe arylsulfonyle NH. SO^2R dans la position para vis-à-vis du groupe azo produit sur la nuance du colorant un effet semblable à celui qu'amène l'introduction du groupe nitro dans la même position;

2° L'action est un peu diminuée, si l'on remplace l'hydrogène par un groupe méthyle, quand le groupe NH. SO^2R est en para ;

3° La présence de ce groupe en méta par rapport au groupe azo n'agit pas d'une manière appréciable sur les propriétés du colorant ;

4° Considérées comme colorants pour laine, les azo-sulfonamines et leurs dérivés méthylés ressemblent aux colorants azoïques types, comme solidité à la lumière et au démontage. Elles tirent mieux pourtant sur laine que les colorants azoïques renfermant le même reste phénolique;

5° Considérées comme colorants pour soie, les azo-sulfonamines et leurs dérivés méthylés sont supérieures, comme solidité au savon, aux colorants azoïques renfermant le même reste phénolique ;

6° Les azosulfonamines et leurs dérivés méthylés possèdent à un haut degré la tendance à prendre l'état colloïdal.

R.

MATIÈRES COLORANTES (Décoloration par le charbon animal des solutions de), par M. S. CULP (*Färber Zeit.*, 1909, p. 78).

L'auteur dissout 0 gr. 20 de colorant dans 500 centimètres cubes d'eau, excepté pour la *rhodamine B* dont il dissout 0 gr. 2 dans 100 centimètres cubes d'eau chaude, et met 100 centimètres cubes dans un petit ballon, qu'il chauffe au bain-marie à 65° : puis il ajoute un poids déterminé de noir animal. Dans la plupart des cas, la décoloration se produit très rapidement, si la quantité de noir animal est suffisante. Celle-ci varie avec le colorant. Pour la *benzopurpurine 4 B*, 10 grammes sont suffisants, tandis que pour le *vert brillant* 30 grammes ne produisent pas une décoloration complète. Quand la décoloration a eu lieu, on filtre et le noir animal est lavé sur filtre avec de l'eau distillée chaude, sans que celle-ci se colore. Pour plusieurs colorants l'auteur, après avoir décoloré les premiers 100 centimètres cubes, a rajouté 100 à 200 centimètres cubes de solution, qui se sont encore décolorés.

Le tableau suivant donne les quantités de charbon nécessaires pour décolorer les 100 centimètres cubes de solution employés :

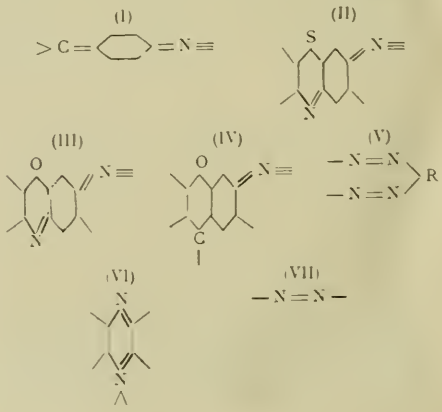
Rhodamine B	35	grammes	
Safranine	18	—	
Fuchsine	23	—	
Tartrazine	20	—	
Jaune de quinoléine	20	—	
Bleu méthylène	20	—	
Benzopurpurine 4 B	10	—	
Jaune diamine CP	20	—	
Orange dianile N	18	—	
Brun diamine solide R	20	—	
Bleu diamine pur	18	—	
Vert dianile B	20	—	
Diaminogène extra	25	—	
Noir naphtylamine	20	—	
Vert brillant	30	—	pas complètement décoloré.

Comme on l'a vu plus haut, l'eau distillée chaude n'enlève rien au noir animal : il en est de même à l'ébullition. Mais de l'eau légèrement acide (3 gouttes d'acide chlorhydrique dans 100 centimètres cubes d'eau) à l'ébullition, enlève au charbon une petite quantité de matière colorante : il en est de même à l'ébullition avec une solution de savon. Il semble donc que la teinture du noir animal est plus solide que celle des fibres textiles, avec les mêmes colorants.

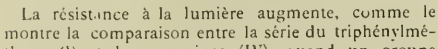
R.

MATIÈRES COLORANTES (Relations entre la sensibilité à l'action de la lumière et la constitution des), par M. K. GEBHARD (*Z. angew. Chem.*, 1909, p. 433).

Les complexes caractéristiques des matières colorantes, dans l'ordre décroissant de sensibilité à la lumière, en solution aqueuse, peuvent être rangés ainsi :



La sensibilité à la lumière dépend évidemment surtout de la structure quinoïde. Les colorants les plus instables renferment les complexes :

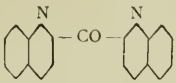


La résistance à la lumière augmente, comme le montre la comparaison entre la série du triphénylméthane (I) et les pyronines (IV), quand un groupe quinoïde $\rangle C = C \langle$ se trouve à l'intérieur du noyau.

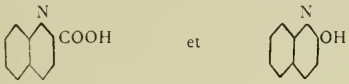
On peut se demander si une attaque par la lumière peut avoir lieu aux liaisons simples. Ciamician et Silber ont montré qu'à la lumière il se produit une hydrolyse photochimique avec l'acétone :

$$CH^3.CO.CH^3 + H^2O = CH^4 + CH^3.COOH$$

Il est possible que l'oxygène produise une auto-oxydation à la même place. Besthorn et Ibele ont préparé le colorant,



qui est extrêmement sensible à la lumière et donne sous l'action des oxydants :



L'auto-oxydation protochimique donnerait probablement les mêmes corps. Il peut se faire que pour les colorants du groupe de l'alizarine, que l'auteur n'a essayés qu'en solution alcaline, l'auto-oxydation photochimique agisse de même sur le noyau,

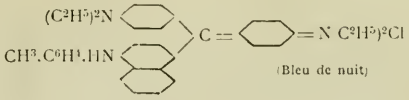
Il ne faut pas oublier que ces corps renferment un OH en ortho ou en para, et peuvent facilement se transformer en quinones. Dans la première phase au moins, on aurait un cas de décomposition photochimique, par suite de l'oxydation des substituants, sans rupture de la liaison.

La grande stabilité du *jaune de Martius* à la lumière montre que la présence de liaisons simples augmente la solidité à la lumière :

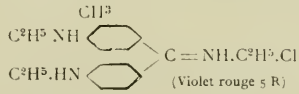
(Jaune de Martius)

D'après l'auteur, dans l'eau comme dans l'eau oxygénée, même par l'addition de groupes OH, il se modifie à peine.

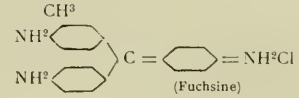
Le chromophore n'est pas seul à déterminer la solidité à la lumière. Si l'on considère le bleu de nuit, le *violet rouge* 5 *B*, la fuchsine et le *vert Victoria*, les deux premiers sont très sensibles à la lumière et les seconds résistent à son action.



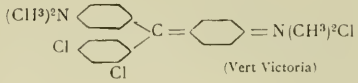
(Bleu de nuit)



(Violet rouge 5 R)



(Fuchsine)



(Vert Victoria)

Les substituants jouent donc aussi, sans qu'il y ait de doute, un grand rôle, que l'on peut définir ainsi :

1° Les colorants renfermant des complexes, qui accélèrent l'action de la lumière, sont particulièrement sensibles à son action.

2° Les colorants renfermant des complexes, qui retardent l'action de la lumière, sont particulièrement résistants à son action.

3° Les colorants renfermant des complexes, qui accélèrent l'action de la lumière, peuvent être rendus plus solides à la lumière par l'introduction de groupes qui la retardent, et inversement.

La plupart des colorants rentrent dans les deux premières classes. Parmi les groupes qui favorisent l'action de la lumière, se trouve en première ligne le groupe OH, dont l'action a pu être constatée pour la galléine et les colorants d'alizarine. L'accroissement de la sensibilité à la lumière avec le nombre des groupes OH se constate bien, en comparant le *bleu d'alizarine R* et l'*orange d'alizarine* avec la *purpurine* et le *bleu d'alizarine-indigo J*. Si le troisième groupe OH se trouve dans le second noyau benzénique, les colorants sont moins sensibles à la lumière, comme par exemple pour le *bleu d'alizarine X* et l'*alizarine SX*.

Les sels de soude des acides faibles, par suite de leur décomposition hydrolytique avec formation d'ions Na et OH viennent ensuite. Comme exemple, on donnera la fuchsine diamant et la fuchsine acide ; celle-ci est plus sensible à la lumière que celle-là.

Les groupes amino substitués, contrairement aux groupes amino simples, favorisent l'action de la lumière surtout si un seul H est remplacé. La *rhodamine B* est moins sensible à la lumière que la *rhodamine G*.

Parmi les substituants qui retardent l'action de la lumière vient en première ligne l'ion H. La galléine est plus solide à l'état d'acide qu'à l'état de sel. Cette action se remarque aussi dans le jaune diamant et la flavine diamant, où l'action retardatrice de H surpasse l'action accélératrice de OH.

Puis viennent SO^4, Br et Cl. L'action retardatrice de ce dernier se trouve illustrée par le *vert Victoria*, beaucoup plus solide à la lumière que le *vert malachite*. Le *rose Bengale* diffère de la tétraiodofluorescéine par quatre Cl qu'elle renferme en plus : il est beaucoup plus solide à la lumière. La *rhodamine B* est plus solide que la *rhodamine G* : cela tient à ce que dans la première l'H du groupe NH. C^2H^5 est remplacé par CH^3. Enfin le *violet méthyle* est plus sensible à la lumière

que le *vert malachite*, parce qu'il renferme le groupe $NH.CH^3$, qui accélère l'action de la lumière.

R.

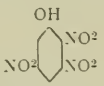
CHROMOPHORES SANS DOUBLE LIAISON, par MM. **H. KAUFMANN** et **J. FRITZ** (*Berl. Ber.*, 1908, p. 4413).

Les chromophores, d'où dérivent les principes de la théorie des auxochromes, renfermaient toujours une ou deux liaisons doubles. Les auteurs ont établi que cette théorie peut aussi s appliquer à des chromophores sans double liaison. Le groupe monovalent ICl^2, qui est renfermé dans les iodochlorures aromatiques, développe l'action chromophorique. On peut préparer des iodochlorures de couleur intense, qui dérivent de l'éther hydroquinone diméthylique.

R.

ACIDE PICRIQUE (Nouvel isomère de I), par M. **R. MELDOLA** (*J. Soc. Dyers and Colour.*, 1909, p. 12).

Le nouveau corps cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles jaunes, fondant à 119-120°. Ses sels sont beaucoup moins explosibles que les picrates. La constitution de l'isomère correspond à la formule



Il teint la soie en nuances un peu plus rouges que l'acide picrique, mais beaucoup plus solides à la lumière.

R.

COLORANTS AZOÏQUES (Sur les) insolubles, par M. **H. STARK** (*Z. Farben Ind.*, 1908, p. 355).

On sait les difficultés qu'on éprouve à ronger le bordeaux de naphtylamine. On y arrive facilement en composant le bain de préparation du tissu de la manière suivante : 3 parties de β-naphtol, 1 partie d'acide (2. 7) naphtol sulfonique dissous dans un alcali, avec ou sans addition de ricinoléate d'ammoniaque.

Les pièces préparées et séchées passent dans un bain de diazoïque d'α-naphtylamine, sont lavées, séchées et imprimées avec une couleur renfermant 400 grammes hyraldite C et 140 grammes de glycérine par kilogramme, vaporisées à 104° environ, lavées et séchées.

Les Farbwerke (M. L. B.) ont trouvé que les éthers benzyliques des aminophénols et aminocrésols diazotés et copulés sur la fibre avec le β-naphtol, donnent des teintures très solides au savon et à la chaleur, c'est-à-dire ne se sublimant pas. Le bain est composé de 20 grammes de β-naphtol, 50 centimètres cubes soude à 22° B. et 20 grammes de ricinoléate d'ammoniaque. Pour la solution de diazoïque, on prend 24 grammes d'éther *o*-aminophénylbenzyliqueou 28 grammes d'éther *o*-aminocrésylbenzylique, qu'on dissout dans 16 centimètres d'acide chlorhydrique à 22° B. et 50 centimètres cubes d'eau ; on y ajoute 150 centimètres cubes d'eau et 150 grammes de glace, puis 26 centimètres cubes d'une solution à 25 p. 100 de nitrite de soude. On met alors avec de l'eau à 500 centimètres cubes et filtre. Le bain pour développer se prépare en mélangeant ces 500 centimètres cubes avec 1.500 centimètres cubes d'eau où l'on a dissous 30 grammes d'acétate de soude. Pour l'impression l'acétate de soude est dissous dans 470 grammes d'épaississant à l'adraganthe, auquel on ajoute la solution de diazoïque.

Les dérivés de substitution halogénés de ces éthers, la substitution se faisant dans le noyau ou dans le reste benzyle, donnent avec le naphtol des colorants azoïques, de belles nuances et solides à la lumière. Avec le diazoïque de la *p*-nitrobenzène azo-*o*-toluidine sur fond de naphtol, on obtient un bordeaux très solide : il ressemble au puce d'alizarine et est même plus beau. On peut le ronger en blanc à l'hydrosulfite.

Jusqu'à ces derniers temps, il n'était pas possible de produire un colorant azoïque noir insoluble, qui résistât au chlore. Comme les colorants azoïques déchargent un peu sur le coton blanc, il fallait donner un passage en chlore. Certaines *p-p*-diamines diazotées et copulées avec le β-naphtol sur la fibre, donnent des noirs qui résistent convenablement au chlore, et sont solides au lavage, au savon, au carbonate de soude et à la lumière.

Une méthode spéciale pour introduire le *p*-naphtol dans les fibres a été breveté par Schoen et Schweitzer, pour des pièces imprimées au préalable en couleurs basiques. Le tissu est préparé en huile pour rouge et exposé dans une atmosphère saturée de vapeurs de β-naphtol. Celles-ci sont absorbées par le tissu huilé : en développant dans un bain de diazo, les parties imprimées restent intactes, tandis que le fonds se teint.

On peut imprimer du campêche pour noir et de l'alizarine pour puce sur mordant de chrôme, plaquer à l'envers avec β-naphtol et vaporiser une heure.

Les pièces passent alors en diazoïque, sont lavées, puis passées en émétique, lavées et séchées. Le naphtolate de soude doit se dissocier au vaporisage et le naphtol est absorbé par le tissu huilé.

Au lieu de β-naphtol on peut employer le produit de condensation du phénol et de la formaldéhyde, qui est soluble dans les alcalis. Ce corps se copule avec les diazos sur la fibre, et les teintures obtenues sont beaucoup plus solides à la lumière, au lavage et au chlore, que celles que donne le β-naphtol.

La fabrique Oehler a mis à profit le fait que certains corps aminés (hydrazine, phénylhydrazine, hydroxylamine, etc.), se combinent aux diazoïques, mais empêchent la copulation de ceux-ci avec les phénols. On foularde dans une solution de phénol, imprime une couleur renfermant un des corps aminés cités plus haut, ou un de leurs dérivés, sèche et passe en sel de *p*-nitrodiazobenzène : les parties imprimées se trouvent réservées. On peut produire des effets analogues, quand les pièces sont teintes avec des colorants, qui peuvent être diazotés sur la fibre. On imprime d'abord un des corps aminés, diazote, copule avec le β-naphtol : la fixation par celui-ci ne se produit pas aux parties imprimées.

On produit aussi sur indigo des enlevages blancs et rouges. On foularde les pièces teintes en indigo en β-naphtol, sèche et imprime avec le rongeant ordinaire au chromate, auquel on a ajouté des diazoïques convenables. La *p*-nitraniline diazotée donne un rouge, et l'acide diazobenzène-*p*-sulfonique un orange, qui n'a pas d'affinité pour le coton, et qui part a l'acidage et au lavage, en laissant blanches les parties imprimées.

Pour les couleurs à diazoter sur la fibre, outre les développeurs comme le β-naphtol, la résorcine, etc., il faut noter les (1.5) et (1.8) naphtylénediamine, qui donnent des nuances d'une solidité et d'une richesse remarquables. Pour les nuances bleues, l'auteur recommande les couleurs d'oxamine de la B. A. S. F.

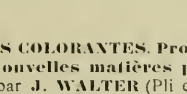
La Société pour l'Industrie chimique, à Bâle, a trouvé des perfectionnements pour les couleurs azoxydiazotables. On teint sur coton non mordancé, diazote et copule avec β-naphtol, et on obtient des nuances allant de l'orange au rouge bleuâtre et au violet, qui présentent des qualités remarquables de richesse, de pureté et de solidité aux acides et au lavage.

Il restait à copuler les diazoïques avec certains colorants naturels. On foularde le tissu en extrait de fustet, à chaud, exprime bien, et passe en sel de *p*-nitrodiazobenzène : il se forme un brun rougeâtre, dont la solidité est augmentée par un traitement ultérieur aux sels métalliques.

R.

MATIÈRES COLORANTES. Procédé de préparation de nouvelles matières premières pour colorants, par **J. WALTER** (Pli cacheté du 10 octobre 1893. *Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1909, p. 30. Rapport de M. Noelting).

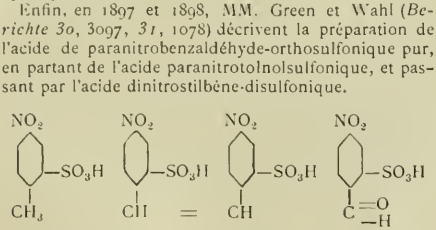
M. Walter se basant sur la réaction de Bæyer, d'après laquelle le stilbène donne par oxydation la benzaldéhyde, a oxydé le colorant orange, découvert par lui, et connu sous le nom de *jaune soleil*. La constitution de ce colorant n'est pas encore absolument connue. Comme par réduction, il fournit de l'acide diaminostilbène-disulfonique, il est certain qu'il est un dérivé de stilbène, et, en cette qualité, il se laisse oxyder, en effet, et donne un acide benzaldéhyde-sulfonique, qui est probablement un mélange de nitro, azo, azocy et peut-être aussi de nitroso-dérivé. Cet acide sulfonique, condensé avec la diméthylaniline et oxydé, donne un colorant vert. Si l'on réduit d'abord la leucobase et qu'on l'oxyde ensuite, on obtient un colorant bleu. Ce dernier est évidemment le violet tétraméthylé orthosulfonique



M. Walter s'étonne que ce colorant soit bleu et non violet et hésite à lui donner la formule de constitution en question. Il ne connaissait pas, en effet, encore le fait établi plus tard par M. Sandmeyer (D. R. P. 80982, du 8 juin 1894, de R. Geigy et Cie, à Bâle) et M. Suais (*Revue générale des Matières colorantes*, 1, 47), que la présence d'un groupe sulfo en ortho, vis-à-vis du carbone fondamental, fait virer, dans les colorants triphénylméthaniques, la nuance au bleu.

Quelques années plus tard, un brevet allemand a été demandé par M. Friedländer pour la même réaction qu'avait trouvée M. Walter (Voir Friedländer : *Die Fortschritte der Teerfarbenfabrikation*, vol. V (1897-1900, p. 138).

Enfin, en 1897 et 1898, MM. Green et Wahl (*Berichte 30*, 3097, *31*, 1078) décrivent la préparation de l'acide de paranitrobenzaldéhyde-orthosulfonique pur, en partant de l'acide paranitrotolnolsulfonique, et passant par l'acide dinitrostilbène-disulfonique.



Bien que par ces recherches ultérieures le procédé de M. Walter se trouve dépassé, ce chimiste n'en est pas moins le premier à avoir découvert la formation d'un dérivé benzaldéhyde-sulfonique au moyen des produits de condensation alcaline de l'acide paranitrotolnolsulfonique, et il est bon que cette priorité soit établie.

Je vous proposerai, en conséquence, de demander la publication de ce petit rapport au *Bulletin* et de déposer aux archives le pli de M. Walter, trop long pour être publié intégralement.

DIANTHRAQUINONYLE-PHÉNYLÈNEDIAMINES (Sur les), par MM. **E. LAUBE** et **C. KOENIG** (*Berl. Ber.*, 1908, p. 3874).

Antérieurement, les auteurs ont montré que les dérivés paradihalogénés du benzène se condensent avec deux molécules d'amino-anthraquinone, pour former des dianthraquinonyle-*p*-phénylènediamines, et ont étendu leurs recherches sur ce sujet.

Il se forme une 1-*p*-nitroanilido-2-hydroxyanthraquinone, en faisant bouillir un mélange de 1-chloro-2-hydroxyanthraquinone, de *p*-nitralinine, de carbonate de potasse, acétate de cuivre et de nitrobenzène, pendant 12 heures. Le nitrobenzène est chassé par un courant de vapeur d'eau : le résidu est bouilli avec de l'alcool et mis à digérer avec de l'acide chlorhydrique étendu ; on obtient des cristaux brun foncé. Par réduction au moyen du sulfure de sodium en solution aqueuse, il se forme de la 1-*p*-aminoanilido-2-hydroxyanthraquinone, qui se présente sous forme de poudre noire. Celle-ci bouillie avec de la chlorohydroxyanthraquinone, du nitrobenzène et un peu de poudre de cuivre, pendant 30 heures, donne après filtration et refroidissement la 2-2′-dihydroxy-1-1′-dianthraquinonyle-*p*-phénylènediamine,

$$C^6H^4 = \left[NH.OH.C^6H^2 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H^4 \right]^2$$

qui est une poudre brun noirâtre.

Avec les hydrosulfites alcalins elle donne une cuve brune, où le coton se teint en brun, que le savon transforme en jaune.

En faisant bouillir un mélange de 1-amino-2-méthylanthraquinone, de *p*-dibromobenzène, d'acétate de cuivre, de carbonate de potasse et de nitrobenzène pendant 27 heures, on obtient un mélange de 1-bromoanilido-2-méthylanthraquinone, en aiguilles rouges, et de 2-2′-diméthyl-1-1′-dianthraquinonyle-*p*-phénylènediamine, sous forme de poudre noire,

$$C^6H^4 = \left[NH.CH^3.C^6H^2 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H^4 \right]^2.$$

Celle-ci, avec les hydrosulfites alcalins, donne une cuve violet rouge, qui teint le coton en violet rouge, que le savon transforme en lilas.

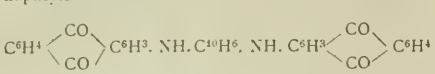
De même, en condensant la 1-amino-2-méthylanthraquinone avec le 1-2 dichloro-4-nitrobenzène, on obtient la 1-*p*-nitro-o-chloro-anilido-2-méthylanthraquinone, en feuillets cuivrés. En chauffant ceux-ci en tube scellé 16 heures à 250°, avec de la méthylanthraquinone, du naphtalène, du carbonate de potasse et de la poudre de cuivre, on obtient la 2-2′ diméthyle-1-1′-dianthraquinonyle-*p*-nitro-o-phénylènediamine :

$$C^6H^3.NO^2 = \left[NH.CH^3.C^6H^2 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H^4 \right]^2.$$

Avec les hydrosulfites alcalins, on a une cuve brune, teignant le coton en brun solide au savon. Ce corps

fondu avec la potasse ou la soude, donne un nouveau colorant, teignant aussi en brun, mais plus foncé.

On prépare de même la 1-anthraquinonyle acétyl-o-naphtylènediamine en condensant la 1-aminoanthraquinone avec la 2-chloro-1-acétylènaphtylamine. Chauffée en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle donne la 1-anthraquinonyle-o-naphtylènediamine, qui, par condensation avec la 1-chloroanthraquinone, fournit la 1-1-dianthraquinonyle-o-naphtylènediamine



qui, en présence d'hydrosulfite alcalin, teint le coton en brun jaunâtre.

R.

JAUNE DE CHROME (Changement de couleur du), par M. **K. JABLEZYNSKI** (*Chem. Ind.*, 1908, p. 731).

Le *jaune de chrome* fraîchement précipité passe peu à peu du jaune vif à l'orange et on précipite à dessein une certaine proportion de sulfate de plomb avec le chromate, dans le but d'obvier à ce virage. D'après l'auteur, quand on précipite le chromate de plomb en présence d'un excès d'acétate normal de plomb, le *jaune de chrome* précipité ne change pas de nuance s'il reste au contact du liquide, même si l'on fait bouillir celui-ci, mais si l'on décante et lave le précipité à l'eau ou à l'acide acétique, il passe peu à peu à l'orange.

Si la précipitation a été faite en présence d'un excès d'acétate basique de plomb, la couleur du précipité se modifie peu à peu, ou immédiatement par l'ébullition, et passe du jaune d'or au rouge. Ce changement proviendrait d'une perte d'eau du chromate de plomb basique $Pb^2(OH)^2CrO^4$, qui constitue le précipité primitif; il se formerait le corps $O\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}>CrO^4$, rouge de chrome, rouge de Chine ou de Perse.

Dans les essais précédents, c'est bien évidemment à la présence d'un excès d'acétate de plomb qu'est due la conservation de la couleur jaune. Le sulfate de plomb, à moins de 10 p. 100, produit le même effet: mais le sulfate de baryum et le phosphate de plomb n'empêchent pas le virage du jaune à l'orange, et l'oxalate de plomb réduit le *jaune de chrome*.

D'après l'auteur, le changement de couleur est dû à l'hydrolyse du chromate de plomb, qui n'est pas complètement insoluble dans l'eau.

La partie dissoute donne en solution des cations plomb et des anions chromate, Pb et CrO^4. Par l'union des premiers avec les ions hydroxyle de l'eau, il se forme des ions basiques PbOH, qui se combinent avec les ions CrO^4 pour former le chromate basique $Pb^2(OH)^2CrO^4$. Si un sel de plomb soluble se trouve en présence, il donne naissance à des ions Pb, et ceux-ci diminuent le degré de dissociation du chromate de plomb et limitent les réactions indiquées. L'acétate de plomb, aisément soluble, peut être enlevé par lavage au chromate de plomb précipité, et le changement de couleur peut se produire. Le phosphate de plomb est complètement insoluble et ne peut donc s'opposer au changement de couleur: le sulfate de plomb est assez soluble pour empêcher celui-ci, mais pas assez pour être enlevé par les lavages.

R.

TRIPHÉNYLMÉTHANE (Bases des colorants du), par MM. **E. NOELTING** et **K. PHILIPP** (*Berl. Ber.*, 1908, p. 3908).

Les auteurs sont arrivés à préparer le pantaméthyle triamino-naphtyle diphényle carbinol sous la forme colorée et la forme incolore. La base imino,

$$[(CH^3)^2N.\ C^6H^4]^2C = C^{10}H^6 = N.\ CH^3$$

se présente en feuillets brun rougeâtre, fondant à 195°-196°, quand on précipite par la soude une solution de la matière colorante. Si celle-ci est bouillie avec de l'ammoniaque, on obtient la base carbinol,

$$[(CH^3)^2N.\ C^6H^4]^2C(OH).\ C^{10}H^6.\ NH.\ CH^3$$

qui est en cristaux incolores, fondant à 171°-172°.

Le carbinol est converti en imide en le chauffant dans la glycérine, avec quelques gouttes de potasse, et le changement inverse se produit en faisant bouillir une solution de l'imide dans l'alcool à 40-50 p. 100, avec un peu d'ammoniaque ou de potasse, pendant une heure.

Une solution froide de violet cristal, traitée par un grand excès de potasse, puis immédiatement après par l'éther, donne des cristaux brun rouge de l'imino-base, fondant à 191°-194°; ceux-ci se transforment spontanément et très vite dans le carbinol correspondant.

La base colorée du *vert malachite* se transforme encore plus rapidement en carbinol, mais la transformation est beaucoup plus lente, si la molécule est substituée en ortho, ce qui explique la plus grande solidité aux alcalis des colorants du triphénylméthane ortho-substitués. On prépare le carbinol du *vert malachite* ortho-chloré (sétoglaucine), en ajoutant de l'ammoniaque à la solution du colorant et en laissant au contact deux jours: il se présente sous forme de cristaux jaune pâle, fondant à 155°. En remplaçant l'ammoniaque par la potasse, on obtient un précipité rouge.

R.

FORMATION DES AZOÏQUES (Mécanisme de la), par MM. **O. DIMROTH** et **M. HARTMANN** (*Berl. Ber.*, 1908, p. 4012).

D'après les auteurs, quand un sel de diazonium agit sur un phénol, il se forme un composé diazo-oxy instable, intermédiaire, qui se transforme plus ou moins rapidement en composé hydroxyazo. On obtient ces composés intermédiaires par l'action du diazobenzène, du *p*-diazotoluène et du *p*-nitro-*anti*-diazobenzène, à l'état d'hydroxydes, sur le *p*-nitrophénol.

Ils dégagent de l'azote facilement quand on les chauffe ou quand on les met en présence d'alcool, de benzène ou d'éther, et donnent des colorants azoïques avec le naphtol et la naphtylamine, mais ils sont si instables que leur transformation en composés hydroxyazo n'est pas possible. Mais le *p*-bromobenzène diazo-oxy-*p*-nitrobenzène,

$$C^6H^4Br.\ N^2.O.\ C^6H^4.\ NO^2$$

poudre cristalline rouge brique, qui donne les réactions précédentes, peut être transformé en *p*-bromobenzène-azo-*p*-nitrophénol,

$$C^6H^4Br.\ N^2.\ C^6H^3(OH).\ NO^2$$

en le chauffant à 80°.

R.

FIBRES TEXTILES

FIBRES TEXTILES ET LES GAZ (Applications des réactions entre les), par M. **F. ERBAN** (*Chem. Zeit.*, 1909, p. 170).

L'auteur passe en revue les divers cas où, dans l'industrie textile, on a recours à l'action directe des gaz.

Blanchiment. — En 1878, Joclet décrit un procédé où les filés de coton, débouillis au préalable, sont suspendus environ 2 heures dans une chambre renfermant du chlore gazeux, puis sont aérés, rincés et traités à l'hyposulfite de soude. C. Scharf appliqua le procédé aux tissus, mais avec des difficultés pour maintenir les pièces également humides. Cent ans auparavant, Exleben traitait les pièces de lin avec une solution de potasse et les exposait à l'action du chlore : il suffisait de 1 kgr. 875 de chlore pour 75 kilogrammes de tissu de lin. Il appliquait le procédé à la ramie, mais en substituant la soude à la potasse.

Le procédé de Cross et Rickmansi (1895) est analogue. La ramie est traitée alternativement par la soude caustique et le chlore gazeux. Bonneville propose de blanchir les fibres végétales en les imprégnant de solutions de sucre et les exposant ensuite aux vapeurs d'acide chlorhydrique. Artus et d'autre part Engeler (1881) proposent de blanchir dans des chambres de plomb avec des vapeurs de chloroforme, produites avec un mélange de chlorure de chaux, de potasse caustique et d'alcool ou d'acide acétique, mais en réalité il ne se forme pas de chloroforme dans ces conditions et le blanchiment est simplement dû au chlore. En 1886, G. Hertel propose de remplir une chambre avec les gaz produits par l'action de l'acide sulfurique étendu sur le chlorure de chaux, et la Brins Oxygen Cie prend un brevet pour l'emploi d'un mélange de chlore et d'oxygène. D'après un brevet anglais de 1891, l'action blanchissante du chlore est augmentée par un passage dans un ozoniseur.

La Cie Siemens brevète l'imprégnation du lin avec une émulsion de térébenthine et d'ammoniaque, et exposition à l'air ozonisé. Harris propose de blanchir la ramie par des traitements alternatifs à la vapeur et à l'ozone, suivis d'un vaporisage de la fibre imprégnée d'alcali et de corps gras. Le procédé de Zeitschner consiste à vaporiser le coton écru sec, à l'exposer à l'action de la vapeur et du chlore, puis du chlore seul, et à éliminer l'excès de chlore par l'hydrogène.

Thompson propose de traiter le coton alternativement par une solution concentrée de chlorure de chaux et par l'acide carbonique : on a suggéré aussi de remplacer celui-ci par des vapeurs d'acide acétique. Enfin, d'après Bourin et Aymerie la laine en bourre ou en pièces peut être blanchie en la mettant sur des cylindres perforés et en faisant passer sous pression réduite de l'air ozonisé.

Carbonisage. — Déjà en 1877, pour le carbonisage de la laine, on employait le gaz acide chlorhydrique : on a proposé dans ce même but l'acide fluorhydrique.

Colorants pour cuves et colorants soufrés. — Pour éviter l'oxydation dans la teinture en bleu d'indigo, Ancher construit un appareil pour teindre dans une atmosphère d'hydrogène. Erban propose le gaz d'éclairage et Schubert les gaz provenant de la combustion de la houille, convenablement refroidis. On a préconisé l'emploi de la vapeur d'eau chargée de vapeurs de térébenthine, comme oxydant dans la teinture des bleus immédiats.

Production de colorants azoïques sur la fibre. — V. Bloede a breveté l'emploi des vapeurs d'acide nitrique sur une solution de nitrite. L'acide carbonique et les vapeurs d'acide acétique ont été employés pour la copulation du rouge de nitrosamine.

Fixation des mordants.— Des nuances khaki ont été produites en imprégnant les tissus de coton de bichromate et de sels de fer, et en les exposant aux vapeurs d'acide sulfureux. Pour fixer les mordants d'alumine, ou imprègne la marchandise d'acétate d'alumine basique et on la soumet à l'action des vapeurs d'ammoniaque, ou bien on foulardé en aluminate de soude, qu'on décompose sur le tissu par l'acide carbonique.

Mercerisage. — Des brevets ont été pris pour transformer sur les pièces la soude caustique en carbonate, par exposition au gaz acide carbonique.

Noir d'aniline. — En 1897, Bloede propose d'imprégner le tissu avec un agent oxydant et de l'exposer ensuite aux vapeurs d'aniline ou de foulardé en sel d'aniline et d'exposer aux vapeurs de chlore ou d'acide chlorhydrique. Le premier procédé a été repris en 1906 par Singer et consorts, pour obtenir un noir inverdissable, n'attaquant pas le tissu.

Impression. — Le chlore gazeux a été employé par Persoz et Scheurer pour ronger le bleu d'indigo. On a préconisé l'emploi de ce gaz pour donner du brillant à la laine, et pour accroître son affinité pour les colorants. Enfin, pour rendre la laine solide aux alcalis, on l'expose aux vapeurs de formaldéhyde, et pour dégraisser la laine brute, on la traite par le mélange des gaz provenant de l'électrolyse de l'eau.

R.

SOIE (Élimination de la charge et du fer de la), par M. **P. HEERMANN** (*Färber. Zeit.*, 1909, p. 75).

L'auteur examine diverses méthodes préconisées pour enlever la charge des soies et en particulier la méthode à la potasse de Ristenpart, qui donne des résultats inexacts avec les soies faibles. Mais on peut remplacer la solution aqueuse de potasse par un mélange à volumes égaux de glycérine et de KOH, N/2. Les échantillons à essayer y sont plongés et on chauffe au bain-marie à 80°, puis on enlève celui-ci et laisse les échantillons dans le bain 5 à 10 minutes.

En appliquant cette méthode à un noir au fer, l'auteur a observé que le *bleu de Prusse* pouvait être dissous et enlevé, tandis que le fer à l'état d'oxyde ou de tannate ne se dissout pas. Le *bleu de Prusse* donne une solution incolore, analogue à la dissolution alcaline de fer dans la glycérine. En neutralisant la solution par un acide, le bleu se précipite ou, s'il n'est qu'à l'état de traces, le liquide se colore en bleu. On peut se demander si l'on peut enlever le fer quantitativement par ce procédé, mais en tout cas il permet de reconnaître rapidement la présence du *bleu de Prusse* dans la soie.

En partant d'un échantillon ne renfermant que du *bleu de Prusse*, les opérations à faire sont les suivantes : 1° détermination des cendres 9,56 p. 100 : 2° traitement à froid de 1 heure par le mélange potasse et glycérine, lavage et détermination des cendres 0,73 p. 100; traitement à 80°, pendant 10 minutes et détermination des cendres 0,43 p. 100. Les cendres de la soie traitée à froid peuvent être considérées comme ne renfermant pas de fer : elles ont une nuance crème pâle. Quant à celles de la soie traitée à 80°, elles sont incolores et ne renferment pas plus de fer que la soie naturelle, qui en contient normalement 0,4 p. 100.

L'auteur a opéré ensuite sur de la soie chargée en *bleu de Prusse*, teinte à fond, puis sur de la soie teinte en *bleu de Prusse*, chargée au phosphate d'étain et au cachou et teinte en noir. Après le traitement potasse

et glycérine. Il faut donner un passage à froid en acide chlorhydrique à 20 p. 100 et répéter le traitement alcalin. L'étain, à l'état de phosphate, est enlevé et l'oxyde d'étain reste sur la fibre, à l'état d'acide métastannique insoluble, que seul l'acide fluorhydrique peut enlever, mais il est préférable de compléter l'analyse par un dosage d'azote.

L'élimination complète du fer n'est pas possible, même en répétant plusieurs fois le traitement. Cela se comprend, puisque le mélange potasse-glycérine ne dissout que le bleu de Prusse et laisse sur la fibre le fer à l'état d'oxyde. Il reste à savoir quelle est la quantité de fer qui dans le traitement passe à l'état d'oxyde.

R.

FIBRES TEXTILES (Relations entre l'absorption de l'humidité et des matières colorantes par les), par M. **S. HIGGINS** (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1909, p. 188).

L'absorption de l'humidité et des matières colorantes par les fibres textiles varie beaucoup avec les conditions dans lesquelles on opère. Si les fibres sont chargées d'un absorbant inorganique comme la chinaclay ou la silice, on ne peut arriver à des conclusions précises. Aussi l'auteur s'est-il placé pour tous ses essais dans des conditions identiques et les fibres textiles ont été employées à divers états physiques.

Hubner ayant montré que l'iode et les matières colorantes sont absorbés d'une façon analogue par les fibres textiles, l'auteur a maintes fois employé la solution d'iode dans l'iodure de potassium.

TABLEAU I

Durée de l'absorption en heures	Grammes de colorant absorbé par 100 gr. de laine sèche — Longueur de la fibre en millimètres				
	2,9	3,12	2.2	0 7	0,4
1	0.152	0,175	0,191	0.229	0.245
6	0,188	0,191	0.206	0,231	0.260
18	0.206	0,214	0,221	0,235	0.260
72	0,206	0,260	0,260	0.260	0.260
	Grammes d'humidité absorbée par 100 gr. de laine sèche				
1	1,49	2.01	1.60	1,36	1.30
18	6,23	6.44	6.16	5.79	5,75
44	6,84	6.72	6,64	6.64	6.68
100	9,34	9,24	9.28	9.18	9.10
127	9,34	9.24	9,25	9.18	9.10

Ce tableau montre comparativement les durées d'absorption du bleu de nuit par la laine sous différents états de division et de l'humidité de l'air par des échantillons de laine bien desséchés. On voit qu'au bout de 72 heures les quantités de colorant et d'humidité absorbées par tous les échantillons sont presque constantes et représentent un maximum. Les nombres correspondants à l'absorption de la matière colorante présentent une certaine régularité, mais il n'en est pas de même pour ceux qui correspondent à l'absorption d'humidité. Cela doit tenir à la difficulté qu'on éprouve à mener les essais d'absorption d'humidité, de façon à ce qu'elle se fasse uniformément d'un bout à l'autre des échantillons.

Des échantillons de fils de coton furent mercerisés, avec ou sans tension et une partie d'entre eux furent blanchis avec une certaine quantité du fil primitif. Des échantillons pesés furent plongés dans la solution d'iode dans l'iodure de potassium et en même temps on évaluait la quantité d'humidité absorbée en exposant des échantillons témoins pendant une semaine à l'air.

TABLEAU II

Échantillons de coton	A Iode absorbé par 100 gr. de coton sec	B Humidité absorbée par 100 gr. de coton sec	$\frac{B}{A}$
Ordinaire, non blanchi	0.300	6.52	21.73
» blanchi	0.289	6.25	21.59
Mercerisé sans tension, non blanchi	0.462	9.33	20.19
» » blanchi	0,421	9,12	21.63
Mercerisé sans tension. non blanchi	0.413	8.28	19,88
» » blanchi	0,355	8,05	22,63

On voit que le rapport $\frac{B}{A}$ est presque constant. L'absorption de l'iode et de l'humidité par le coton est du même ordre. Le coton blanchi absorbe moins d'iode et aussi moins d'humidité que le coton non blanchi, dans tous les cas.

Dans d'autres essais les fils de coton furent bien débouillis et mercerisés sans tension dans des lessives de soude de diverses concentrations. Les échantillons furent lavés, acidés, lavés et séchés à environ 60°, puis exposés à l'air très longtemps. Les quantités d'humidité absorbée étaient déterminées par une pesée faite avant et après un séchage de 8 heures à 100°.

Nature du coton	Humidité p. 100
Coton ordinaire	6.20
Mercerisé avec soude à 7° B.	6.37
» » 13°	6.68
» » 19°	8.40
» » 24°	9.41
» » 29°	9.43
» » 33°	9.57
» » 38°	9.69

Ces résultats concordent avec ceux des courbes de retrait et les essais de teinture de Hubner et Pope, et montrent une remarquable analogie avec les courbes de teinture et d'humidité. Un saut considérable s'observe entre les résultats dus à la soude de 13 à 19° B., l'absorption d'humidité étant constante pour la soude entre 24° et 29° B. et n'augmentant que faiblement jusqu'à 38° B.

Oxley a établi que le coton mercerisé ne se teint pas en nuances aussi foncées quand on le sèche après le mercerisage, avant la teinture. L'auteur a trouvé que le coton ordinaire se comporte de même. On sait qu'un tissu de coton, séché à fond, n'absorbe pas, même par une longue exposition à l'air, la même quantité d'humidité, que s'il n'a pas été séché. L'auteur a établi une série d'essais qui lui ont permis de bien établir ce fait. Les observations ont conduit à ce résultat, que le séchage du coton entrave l'absorption des colorants et de l'humidité.

L'absorption d'humidité par la fibre du coton est aussi considérablement modifiée par les substances employées comme apprêt. La dextrine, contrairement

à l'amidon, a peu d'action pour empêcher l'absorption naturelle de l'humidité par la fibre du coton.

TABLEAU III

Numéro des essais	Substance d'apprêt	Humidité p. 100 du tissu non apprêté	Humidité p. 100 du tissu apprêté
1	5,4 p. 100 dextrine	7,06	7,01
2	3,8 » »	7,13	7,20
3	3,0 amidon soluble	8,00	6,20

Les observations relatées plus haut montrent une analogie entre l'absorption par les fibres textiles de l'humidité de l'air (vapeur extraite d'un milieu gazeux) et des couleurs en solution (solides extraits d'un milieu liquide).

R.

LAINE CHLORÉE, par M. **H. PEARSON** (*J. Soc. Dyers and Colour.*, 1909, p. 81).

La plus importante application du chlorage aux tissus de laine est de prévenir le retrait qu'il subissent, quand on les lave au savon ou à l'eau. Chlorés comme on le verra plus loin, ils perdent presque totalement leur tendance à se feutrer ou à se rétrécir, et cette propriété est utilisée pour fabriquer des vêtements de laine de dessous. L'auteur a examiné différents échantillons de lainages, garantis irrétrécissables, et a constaté que dans la plupart des cas la laine avait été chlorée.

La seule autre application pratique importante du chlorage se rencontre dans l'impression des tissus. Il est tout à fait impossible d'imprimer des noirs ou des couleurs foncées sur la laine, qui n'a pas été chlorée au préalable.

Le procédé de chlorage est le même pour l'impression que pour les lainages de dessous, à cette différence près que le traitement est moins énergique dans le premier cas : on ne décrira donc que celui qui s'applique dans le second. L'expérience a montré que la méthode la plus convenable consiste à plonger les pièces dans un bain d'hypochlorite de soude, additionné d'acide chlorhydrique, et à traiter par une solution de bisulfite de soude, pour enlever la nuance jaune, qu'a prise la laine : on termine par un savonnage, pour rétablir le toucher.

Bien que les solutions d'hypochlorite puissent être remplacées avec économie par le chlore électrolytique, on trouve avantage dans bien des cas à préparer la solution en partant du chlorure de chaux. On dissout celui-ci dans l'eau de manière à avoir dans la solution 4 à 5 p. 100 de chlore actif. On agite bien, décante et précipite la chaux, en ajoutant peu à peu du carbonate de soude et on décante pour l'usage. Il est bon de ne pas employer de solutions plus fortes en chlore, sans quoi il se formerait du chlorate, qui jaunit fortement la laine. Pour 450 litres de solution de chlorure de chaux contenant 4,2 p. 100 de chlore actif, il faut employer 50 kilogrammes de carbonate de soude à 97 p. 100. La liqueur obtenue renferme environ 4 p. 100 de chlore actif et a une densité de 1,09. Il est bon d'employer un excès de carbonate de soude, dont la présence rend le dégagement de chlore plus régulier et empêche dans une certaine mesure le jaunissage de la laine.

Par kilogramme de laine on emploie 0,62 à 1 l. 25 de cette liqueur à 4 p. 100 de chlore actif. On l'ajoute en deux ou trois parties, et on verse, après cinq à six minutes, de l'acide dans chaque partie. L'acide chlorhydrique est ajouté peu à peu dans la proportion de deux tiers du volume de l'hypochlorite employé tout d'abord : dans la seconde et la troisième partie on n'introduit en acide que la moitié de leur volume. Quand la troisième opération est déterminée, on rince bien et on passe les pièces dans un bain renfermant 4 l. 5 de bisulfite de sodium pour 45 kilogrammes de laine : un demi-litre d'acide sulfurique étendu d'eau est versé lentement dans le bain. Celui-ci peut être remplacé par une solution de sel d'étain et d'acide chlorhydrique. On rince bien, traite par un bain de savon additionné d'un peu de carbonate de soude, et finalement lave à fond.

Au point de vue chimique, rien n'a paru de nouveau sur le chlorage dans ces dernières années.

Le chlore sec n'agit pas sur la laine sèche, et la laine modérément chlorée ne contient pas de chlore combiné. La présence de l'eau étant nécessaire, on en conclut qu'il s'agit d'un phénomène d'oxydation. Un excès de chlore en présence de l'eau, convertit la laine en une masse gommeuse, semblable à l'acide lanuginique, au point de vue de la propriété de précipiter les colorants substantifs. Le chlorage modéré employé industriellement agit sur les délicates arêtes des écailles de la fibre, qui, vues au microscope, semblent avoir pris une surface unie, ce qui est dû probablement à la formation de petites quantités de la substance gommeuse. Le feutrage de la laine est dû à ce que les écailles s'accrochent par leurs arêtes : quand celles-ci sont émoussées, le feutrage est diminué ou aboli.

En 1897, Meister Lucius et Brunning ont pris un brevet anglais pour la production d'un lustre soyeux sur laine, au moyen du chlorage. Dans certaines conditions d'humidité et de température, le chlore gazeux ou en solution produit bien un pareil effet, et si le chlore est gazeux la laine est blanchie. Le procédé peu régulier a été abandonné.

La plus remarquable propriété chimique de la laine chlorée consiste dans son action sur les matières colorantes. En teignant ensemble de la laine ordinaire et de la laine chlorée dans le même bain d'un colorant direct, on constate que celle-ci est beaucoup plus foncée que la première. On a tenté d'utiliser cette propriété en faisant au tissage des essais avec des fils de laine chlorée et non chlorée, et en teignant ensuite en pièces. On partait de cette idée qu'il est plus économique de faire une grande quantité d'un seul dessin et de teindre les pièces en diverses nuances, que d'avoir un approvisionnement de fils teints différemment et de tisser les pièces par petits lots.

Pour distinguer la laine chlorée de la laine non chlorée, l'essai le plus simple est d'ordre physique. Une goutte d'eau déposée sur un tissu de laine chlorée est absorbée assez vite, et la partie mouillée a la figure d'une circonférence, tandis que la laine ordinaire n'absorbe que très lentement et le contour de la partie mouillée est irrégulier.

L'auteur a observé qu'en frottant l'une contre l'autre, à sec, de la laine chlorée et de la laine non chlorée, il se fait un développement d'électricité et la charge est assez forte pour écarter les feuilles d'or d'un électroscope, tandis que deux morceaux de laine ordinaire, même d'origine différente, ne donnent pas lieu à ce phénomène. L'auteur l'a observé un jour sec et froid, en retirant une chemise de laine qu'il portait sous un gilet de laine chlorée : le craquement dû aux étincelles était très remarquable. Peut-être qu'une ceinture électrique faite avec une chaîne de laine chlorée et une

trame de laine non chlorée donnerait, au point de vue de la génération d'électricité, des résultats intéressants.

Le traitement par le chlore des tissus de laine pour vêtements, qui doivent être lavés, présente un grave inconvénient, celui de se trouer aux coudes, aux genoux et à tous les endroits où le tissu se fatigue. Cela ne tient pas à un affaiblissement de la fibre, car le chlorage dans certaines conditions augmente son extensibilité. La raison doit en être à la perte de la propriété de se feutrer. Les fibres des vêtements de laine ordinaire se feutrent de plus en plus à chaque lavage et gagnent en solidité. Dans le cas des vêtements en laine chlorée, il n'en est plus de même ; au contraire, l'action mécanique du porter et du lavage tend à distendre les fibres les unes des autres, jusqu'à ce qu'elles se séparent complètement.

R.

SOIES CHARGÉES (Action de la lumière sur les), par M. **E. RISTENPART** (*Z. angew. Chem.*, 1909, p. 18).

Les points que l'auteur cherche à élucider sont les suivants. La lumière produit-elle seulement une modification physique, ou en plus une modification chimique de la molécule de fibroïne ? La lumière a-t-elle une influence sur la composition de la charge, et la transformation de l'oxyde stannique en acide métastannique dans la soie chargée, qu'on abandonne à elle-même, doit-elle être attribuée à l'action de la lumière ?

L'auteur a employé de la soie chargée depuis 6 années : une partie a été exposée de mars à août aux rayons du soleil et l'autre conservée à l'obscurité. C'est à dessein qu'on a pris de la soie chargée depuis longtemps : on élimine ainsi certaines modifications subsidiaires, qui se produisent à la longue dans la soie chargée et l'on peut considérer la composition de la partie de la soie non exposée à la lumière, à la fin de chaque période d'exposition, comme la même que celle de la partie exposée, avant chaque période.

On a employé pour les essais :

1° Une trame chargée au chlorure d'étain, phosphate de soude, alumine et silicate à 59 p. 100 au-dessus du pair ;

2° Une trame de même espèce, chargée par le même procédé, mais seulement à 36 p. 100 ;

3° Une trame Japon, chargée au chlorure d'étain et phosphate de soude, cachou, et teinte en campêche et savon. Le cachou protège contre la lumière.

Un gramme environ de chacune de ces soies était plongé une heure dans 50 fois son poids d'acide chlorhydrique à 10 p. 100. On filtrait, lavait avec une quantité déterminée d'eau distillée, puis plongeait 5 minutes dans 12 fois le poids de soude caustique normale, filtrait et lavait. On lavait encore avec une quantité connue de HCl à 10 p. 100 et enfin avec de l'eau distillée. Puis on séchait à la température ordinaire jusqu'à poids constant.

Les filtrats chlorhydriques et alcalins étaient neutralisés avec des quantités mesurées d'ammoniaque ou d'acide chlorhydrique pour précipiter la charge dissoute. On laissait reposer une nuit, filtrait, lavait, séchait, chauffait au rouge et pesait. Pour la troisième soie, la matière organique se trouvait dosée avec la matière minérale, en séchant et pesant la matière réunie sur le filtre.

On dosait les cendres de la soie séchée, après le traitement : le poids des cendres multiplié par 1,4 correspondait à la charge minérale, et par différence on avait la fibroïne.

	Soie n° 1		Soie n° 2	
	Exposée	Non exposée	Exposée	Non exposée
	—	—	—	—
Dissous par HCl. .	1,37	1,42	3,45	2,05
Dissous par NaOH .	33,93	31,68	21,69	20,52
Soie restant. . . .	77,02	93,3	57,85	82,7
Cendres	8,67	13,8	3,39	5,53

La charge au phospho-silicate d'étain n'est pas modifiée, par l'exposition à la lumière, au point de vue de sa solubilité. L'exposition à la lumière produit une décomposition et une perte consécutive en fibroïne, lors du traitement. La fibroïne de la soie non exposée, malgré l'âge de la charge et de l'affaiblissement consécutif de la fibre, est restée intacte chimiquement parlant : elle a bien résisté à l'action des acides et des alcalis. Au contraire, la soie exposée a subi une perte sensible en fibroïne. En multipliant par 1,4 le poids des cendres et en retranchant du poids de la soie restante, on trouve pour les deux soies non exposées, 75 p. 100 de fibroïne, nombre qui s'accorde bien avec les poids des cendres de la soie chargée, calculés d'après la perte en grès de la soie écrue à 24,9 p. 100. Au contraire, le même calcul pour la soie exposée donne pour le n° 1 un reste de fibroïne de 65 p. 100 et pour le n° 2 de 53 p. 100. Les pertes dues à l'action de la lumière sont donc de 10 et 22 p. 100.

Au point de vue pratique, il ne faudrait pas des résultats obtenus dans ces essais concevoir des appréhensions exagérées, relativement à l'affaiblissement de la soie. Dans les conditions ordinaires les tissus de soie ne sont pas soumis à une exposition à la lumière, égale au centième de celle des essais. Quand les soies sont fortement chargées 50 à 60 p. 100 pour la chaîne et 70 à 80 p. 100 pour la trame, on peut être sûr que la charge affaiblit plus que l'exposition à la lumière.

Si l'on compare les pertes de fibroïne dues à l'action de la lumière avec la valeur de la charge, on voit que celle-ci protège dans une certaine mesure la fibre contre l'action de la lumière. La soie écrue est, comme on le sait, très sensible à l'action de la lumière. La soie jaune de Milan non seulement blanchit à la lumière, mais s'affaiblit en même temps. Il est donc indiqué d'étudier aussi la soie non chargée.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus avec la troisième sorte de soie, trame Japon, chargée à 96 p. 100. Le poids des cendres est de 20,5 p. 100, la charge organique de 95,9 p. 100 et la perte au décreusage de 20 p. 100.

	Exposée		Non exposée	
	Charge minérale	Charge organique	Charge minérale	Charge organique
Dissous par HCl. . .	4,98	3,06	11,02	7,05
Dissous par NaOH .	9,02	61,81	4,33	58,92
Soie restante.	100,00	100,00	90,08	90,08
Cendres.	0,96	0	0,41	0

On remarque la différence de solubilité dans HCl de la soie exposée et de la soie non exposée. L'explication de ce fait est simple : la charge a été donnée en passant la soie en chlorure stannique à 30°, lavant, passant en phosphate de soude à 5° B. et 35° de température. L'oxyde d'étain précipité dans la fibre par la première opération n'est que partiellement transformé en phosphate par le passage en phosphate de soude à température peu élevée. La plus grande partie reste

non transformée et l'oxyde d'étain est soluble dans HCl. Si la solubilité, par suite de l'exposition à la lumière, a diminué de plus de la moitié, on ne peut attribuer ce changement qu'à la transformation de l'oxyde stannique en acide métastannique. L'auteur a établi expérimentalement que cette transformation s'opère dans la soie chargée spontanément avec le temps.

Il conclut donc que l'action de la lumière produit la transformation de l'oxyde stannique en acide métastannique insoluble. On sait que ce dernier, sous l'action prolongée de HCl, passe peu à peu à l'état d'oxyde stannique. L'auteur a utilisé cette réaction pour doser l'acide métastannique dans la soie exposée à la lumière. On a plongé dans la même quantité de HCl à 10 p. 100 de la soie exposée et non exposée, pendant quatre heures. Pour la dernière, la proportion de charge dissoute a monté de 11,02 à 11,53 et pour la seconde de 4,98 à 7,59, soit de plus de 50 p. 100.

Il est possible que la transformation de l'oxyde stannique en acide métastannique sous l'influence de la lumière agisse d'une manière défavorable sur la solidité de la soie. La plupart des teintures de soies ont dans ces derniers temps élevé la température et la concentration des bains de phosphate de soude, autant que la soie pouvait le supporter, au point de vue de la solidité. Il est donc fort possible qu'une grande quantité d'oxyde d'étain se trouve, dans ces nouvelles conditions, transformée en phosphate et que l'action de la lumière soit de ce fait diminuée. Pour les soies couleurs on donne en plus à la fin un bain de silicate de soude qui peut fixer le reste de l'oxyde stannique, et le risque d'une transformation de celui-ci en acide métastannique sous l'action de la lumière se trouve écarté.

Les nombres trouvés pour les cendres, dans le cas de la trame Japon, sont très faibles et peuvent être négligés : la soie exposée à la lumière reste donc avec une charge en matière organique de 18,74 p. 100, et la soie non exposée de 10,2 p. 100. Dans les deux cas la fibroïne est restée presque intacte. La présence d'un agent protecteur (l'acide cachoutannique) a donc empêché la destruction de la fibroïne, en s'opposant à l'action de la lumière.

Conclusions. — Au point de vue de la pratique, il convient dans chaque cas particulier de faire le départ entre l'action mécanique destructive de la charge et l'action chimique de la lumière.

Le premier facteur, dans les conditions opératoires ordinaires, est prépondérant.

La lumière peut décomposer la fibroïne.

La présence de certains corps peut s'opposer à cette action décomposante.

R.

TEINTURE

FIBRES ARTIFICIELLES (Teinture des), par M. **V. CLEMENT** (*Färber-Zeit.*, 1909, p. 1).

La plus importante des fibres artificielles est la soie artificielle, qui trouve son emploi le plus considérable dans la passementerie. Pour la confection des chapeaux de dames, on emploie beaucoup de crin et de paille artificiels : celle-ci se compose de petites bandes de cellulose de 2 à 3 millimètres de largeur, très brillantes et transparentes. Enfin, a paru sur le marché une soi-disant laine artificielle, entrelacement de fils artificiels, fortement crêpés, qu'on ajoute dans la fabrication des étoffes de laine bon marché. La fibre désignée sous le nom de laine artificielle n'a presque pas de brillant parce qu'elle est, lors de sa fabrication, séchée sans tension. Outre ces divers produits, on trouve aussi dans le commerce des fils préparés avec les déchets de soie artificielle.

Les fibres artificielles sont obtenues par divers procédés.

1° Avec la nitrocellulose (collodion) ;

2° Avec la solution cuprammonique de cellulose ;

3° Avec la viscose (thiocarbonate de cellulose) ;

4° Avec l'acétate de cellulose ;

5° Avec des matières animales (gélatine, caséine).

Les deux premiers procédés sont des plus employés. Pour la préparation de la soie à la nitrocellulose on dissout celle-ci dans des dissolvants organiques et on file la dissolution. Les fils durcissent par évaporation du dissolvant ou par lavage. La plus grande partie de l'acide nitrique combiné est enlevée par dénitrification : le produit final ne renferme environ que un NO^2 pour trente $C^6H^{10}O^5$. Cette faible proportion de NO^2 modifie complètement la faculté de se teindre avec les colorants basiques : la cellulose légèrement nitrée se teint avec eux comme le coton mordancé au tannin, tandis que le coton se teint à peine avec eux et la cellulose transformée en oxycellulose, hydrocellulose, seulement en nuances moyennes. La soie au collodion possède une plus grande élasticité que les autres soies artificielles, mais est moins solide à l'eau. Dans les bains trop chauds elle perd son brillant et les écheveaux s'allongent inégalement.

Les soies de cellulose (solution cuprammonique et viscose) proviennent de solutions aqueuses. La solidification des fils est obtenue par des réactifs chimiques : ils renferment de l'eau, n'ont pas belle apparence, mais deviennent brillants par un séchage énergique sous tension. Le cuivre que retiennent les premiers est enlevé par un acide : les fils de viscose demandent un traitement compliqué par les acides et les sulfures ou les sulfites pour éliminer les composés du soufre, qu'ils renferment. Finis, les fils ne renferment plus de soufre, et se comportent au point de vue de la teinture comme les premiers. La viscose, comme soie artificielle, n'a pas encore acquis d'importance : des fibres plus grossières fabriquées avec la viscose, comme la *viscelline*, fil de coton entouré de viscose, qui imite le crin de cheval, se trouvent dans le commerce.

La soie d'acétate de cellulose s'obtient en filant la solution d'un éther de la cellulose dans un dissolvant organique. On peut filer les acétates et les sulfoacétates inférieurs : après le filage, on n'a pas à enlever par saponification le reste acide. Cette soie se mouille difficilement, et par suite se teint mal : on a proposé récemment de faire la teinture en présence d'alcool. Pour le moment elle n'a pas encore d'importance pratique.

Les soies artificielles à la gélatine et à la caséine, chimiquement parlant, sont plus proches de la soie que la cellulose et ses dérivés, mais elles sont très sensibles à l'eau. Malgré ce défaut, comme elles sont très brillantes, elles ont trouvé de l'emploi.

Le brillant des soies artificielles, et en particulier de la soie au collodion, est supérieur à celui de la soie naturelle, mais il a quelque chose d'étrange, de métallique, dû à la double réfraction de la cellulose. Cette propriété se montre dans les fils transparents et toute une série de colorants sont fluorescents sur la soie artificielle, ce qui dans bien des cas est gênant.

La différence de prix entre la soie artificielle et la soie naturelle est plus faible qu'il ne semble au premier abord, car la première a un poids spécifique plus grand et plus de transparence que la seconde. Il s'en suit qu'il faut plus de soie artificielle pour obtenir le même pouvoir couvrant qu'avec la soie naturelle. Pour

la passementerie, où la soie est employée en couche plus épaisse, cela n'a pas d'importance, et la soie artificielle y a remplace en partie les soies chargées.

La solidité de la soie artificielle est aussi à l'état sec plus faible que celle de la soie naturelle, et s'abaisse encore plus à l'état mouillé : aussi la teinture en appareils mécaniques présente-t-elle des difficultés. Il faut teindre aussi rapidement et à aussi basse température que possible. Il n'y a pas besoin de lisser, parce que la soie se mouille facilement. Les inégalités, qui se montrent souvent dans la teinture, tiennent surtout aux inégalités des fils : ce sont des stries en longueur plus foncées ou plus pâles, et souvent les écheveaux diffèrent de nuance. Avec la soie au collodion les inégalités semblent provenir d'une dénitrification inégale. Avec le glanzstoff et la viscose on constate de même des stries, mais au cas particulier la cellulose a subi une modification chimique. Il n'est pas possible de connaître quantitativement la composition de la fibre, car cellulose, hydrate de cellulose, hydrocellulose et oxycellulose ne sont pas des corps chimiques bien caractérisés et ne peuvent pas être dosés analytiquement. Une preuve qu'il y a modification de la cellulose, c'est qu'on obtient les mêmes stries qu'à la teinture, quand on soumet des échantillons de ces soies artificielles aux réactions de l'oxycellulose. Par exemple, les stries brunissent au vaporisage et se teignent plus fortement avec le réactif de Schiff et avec l'alizarine.

Dans le procédé de fabrication du glanzstoff et de la viscose, il se produit une hydrolyse de la cellulose, car la cellulose normale ne donne pas de solutions, qu'on puisse filer. Il se produit aussi une modification de la cellulose, qui, en solution alcaline, devient très apte à réagir. Les modifications, tenant au traitement des fils finis par le chlore et les acides, ont peu d'action sur le pouvoir tinctorial. Même si l'on pousse le chlorage jusqu'à destruction de la fibre, l'affinité pour les matières colorantes n'est pas modifiée, autant qu'on le constate sur les stries où pourtant la fibre n'est pas particulièrement attaquée. En oxydant les soies de cellulose, on n'arrive pas à obtenir une oxycellulose, qui donne avec les colorants basiques des nuances aussi foncées que la soie au collodion dénitrifiée. Ce n'est donc pas à une modification chimique de la cellulose qu'il faut attribuer la faculté de se teindre de la soie au collodion.

On ne saurait éviter des différences dans la grosseur des fils d'une même partie et les fils sont mis en écheveaux de 1.000 mètres, qui sont triés d'après leur poids. En mélangeant des écheveaux de diverses parties on obtient des teintures inégales.

Blanchiment. — Le blanchiment des soies artificielles se fait en les traitant alternativement par l'hypochlorite de soude et l'acide chlorhydrique. Le permanganate et le sulfite attaquent plus la fibre que le chlore. Des solutions d'hypochlorite de soude alcalines, additionnées d'huile pour rouge ou de savon, comme on les emploie pour le blanchiment du coton, ne conviennent pas pour les soies artificielles. Le blanchiment doit être fait rapidement, parce que la fibre est attaquée par le contact prolongé d'un hypochlorite même très étendu. Le glanzstoff se laisse relativement blanchir facilement et prend, quand il est blanchi complètement, un brillant laiteux tout particulier.

Teinture. — Il faut avant tout veiller à ne pas altérer la fibre, ni son brillant. Pour la passementerie, on exige la solidité à la lumière. On n'emploie pas les couleurs les plus solides de la teinture sur coton, colorants pour mordants, indigo, noir d'aniline, azoïques insolubles : les colorants soufrés s'emploient exceptionnellement, pour le crin artificiel par exemple. Les colorants basiques conviennent parfaitement, et en particulier les couleurs Janus des Farbwerke de Hoechst, qui sont entre les couleurs basiques et les couleurs substantives, ainsi que les colorants Séto de la maison Geigy, qui se rapprochent, chimiquement parlant, des colorants acides. Les premières donnent sur la soie au collodion, sans mordants, des teintures solides à l'eau et teignent même les soies de cellulose en nuances foncées. Les secondes, comme la sétoglaucine et la sétocyanine, se font remarquer par leur facile égalisage, mais ne sont pas particulièrement solides ; elles teignent la soie au collodion directement en nuances foncées, et les soies de cellulose seulement en nuances claires ou moyennes. Pour nuances foncées, ces dernières soies doivent être mordancées au tannin et ce traitement est nécessaire, quand on demande la solidité au lavage. Un mordançage trop fort nuit au toucher de la fibre. On laisse au plus 1 à 2 heures dans le bain de tannin, on exprime légèrement et passe 10 minutes à froid en émétique. Pour diminuer l'affinité du tannin pour la fibre, on mordance à chaud.

Toute une série de colorants acides, *jaune de quinoléine, jaune Victoria, orangés 2 et 4, jaune de métanile, orange brillant, crocéine brillante, phloxine, rosamine acide, violet acide solide, bleu soluble a l'eau, bleu patenté, érioglaucine, ériocyanine et violet acide*, tirent sur soie artificielle. Ces couleurs s'emploient pour nuances pâles et pour produire un rouge vif, mais solide ni à la lumière, ni à l'eau. La soie au collodion incomplètement dénitrifiée fixe les colorants acides, de manière qu'ils sont solides au savon, et il n'en est plus ainsi quand elle est suffisamment dénitrifiée. D'une manière générale, la soie au collodion et les soies de cellulose se comportent de même vis-à-vis des colorants acides.

Les colorants Janus et les colorants basiques ou acides se teignent de la même façon. On mouille la soie dans l'eau tiède, et on entre dans le bain de teinture acidulé à l'acide acétique ou à l'alun. Puis on ajoute le colorant dissous et on teint à froid un quart d'heure et à 50-60° une demi-heure. On lave légèrement et exprime avec soin, avec la soie au collodion ou avec les soies mordancées au tannin : les couleurs Janus et les couleurs basiques ne doivent être ajoutées qu'en plusieurs fois, et on doit chauffer avec précaution.

Les colorants substantifs sont teints avec un peu de sel et de carbonatede soude en trois quarts d'heure : on monte à 60°. Le savon, en assez grande quantité, favorise les manipulations, en rendant la soie souple, mais il n'empêche pas la formation de stries. Les préparations grasses ne servent à rien, parce que la soie se mouille très facilement.

Pour teindre en bleu marine, les couleurs substantives ne conviennent pas.

On réussit mieux avec *bleu Janus* ou *bleu indophène* et *violet méthyle*.

Les colorants au soufre sont teints à froid avec addition de sulfure de sodium, de carbonate de soude et d'un peu de sel. Les colorants bruns et autres peuvent être employés sans danger, mais les bleus et les noirs nuisent au brillant et au toucher.

Les teintures avec les colorants acides, les colorants basiques sans mordançage et les couleurs jaunes sur soies de cellulose ne sont pas solides à l'eau. La plupart des colorants substantifs, les couleurs jaunes sur soie au collodion et sur soie de cellulose mordancée au tannin sont solides à l'eau. Les colorants basiques ordinaires ne donnent des teintures solides à l'eau que sur soie arti-

ficielle mordancée au tannin. Sur soie artificielle la solidité à la lumière est moins bonne que sur coton.

Les couleurs qui conviennent le mieux sont :

Noir. — Noir Janus en première ligne, puis les noirs substantifs.

Bleu marine. — Bleu Janus R ou bleu indoïne, avec violet méthyle.

Brun. — Brun de toluylène nouveau.

Rouge. — Mélange de colorants acides et de benzopurpurine.

Rose. — Rosamine acide, phloxine, roses substantifs ou rhodamine sur tannin-émétique.

Orange. — Oranges substantifs, orange brillant, orangé 2.

Jaune. — Jaune Janus, jaune de quinoléine, jaune Victoria, jaune pour coton N.

Vert. — Vert basique et auramine, bleu patenté et jaune de quinoléine pour clairs.

Bleu. — Bleu méthylène, bleu à l'eau, sétoglaucine, sétocyamine, bleu diamine pur FF.

Violet. — Violet acide solide pour clairs, violet méthyle pour foncés.

Gris. — Colorants acides.

Distinction de la soie naturelle et de la soie artificielle. — On les distingue déjà l'une de l'autre, rien qu'à l'aspect, mais on peut faire les essais suivants :

1° On mouille un fil sur la langue : la soie artificielle s'arrache facilement, la soie naturelle reste solide ;

2° On brûle quelques fils : la soie et les fibres d'origine animale fument et se charbonnent, la cellulose et ses dérivés brûlent doucement ;

3° Au microscope la soie artificielle est plus grossière que la soie naturelle ; sa forme aussi est autre.

Distinction des différentes soies artificielles. — 1° On plonge un échantillon dans une dissolution de diphénylamine dans l'acide sulfurique concentré. La soie de collodion, même bien dénitrifiée, donne une coloration bleue ;

2° On teint avec un colorant basique. La soie de collodion se teint en nuance foncée ; les soies de cellulose seulement en nuances moyennes ;

3° On traite avec le réactif de Schiff (fuchsine décolorée par SO^2). La soie de collodion se teint en rose plus pâle, le glanzstoff en rose plus pâle encore.

4° La section transversable des fils diffère au microscope. La soie de collodion a la forme d'un haricot. Pour les soies provenant de solutions aqueuses, celles qui ont été filées en fils simples ont une section irrégulière : celles qui ont été moulinées et tordues ont une section polygonale et généralement pentagonale. La soie de viscose est à arêtes vives, celle du glanzstoff est plus arrondie. Les fils de gélatine et de caséine sont presque ronds ;

5° L'acétate de cellulose se mouille mal et se reconnaît par ce caractère. Il renferme des quantités notables d'acide acétique combiné, qu'on peut déceler après saponification ;

6° Les soies de gélatine et de caséine sont très peu solides à l'eau, brûlant comme la soie naturelle et se dissolvent dans les alcalis.

R.

FIBRE (Réaction entre l'acide picrique et les colloïdes de la), par M. **W. DREAPER** et **W. STOKES** (*J. Soc. Dyers and Colour.*, 1909, p. 10).

On sait que l'acide picrique perd peu à peu sa couleur, sous l'action des agents déshydratants dans le vide. Ce phénomène a été attribué à la suppression des ions hydrogènes libres, qui proviennent de la vapeur d'eau en présence et donnent naissance à la coloration normale de l'acide. On peut tout aussi bien avancer que le composé coloré provient de l'association de l'acide picrique et de l'eau.

Les colorants sur fibres sont particulièrement sensibles à l'action de la lumière dans ces conditions d'expérience, mais la décoloration de l'acide picrique est surtout extraordinaire. Des échantillons de diverses fibres ont été teintes ou imprégnées en acide picrique et soumises à l'action des agents déshydratants, comparativement à l'acide picrique en poudre :

1° Les échantillons étaient mis en tubes scellés, où un bon vide avait été pratiqué, au-dessus d'acide sulfurique concentré.

	3 jours	10 jours	13 jours	21 jours	26 jours	35 jours	42 jours	49 jours	60 jours
Soie naturelle	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Laine mérinos	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Soie artificielle	2	10	20	22	25	25	25	30	30
Crin artificiel	0	0	0	0	0	0	5	7	10
Coton poudre	5	20	35	40	40	40	40	45	50
Cellulose	0	5	12	15	15	15	15	20	25
Acide picrique	2	5	5	5	5	5	10	10	12

La perte en couleur est exprimée en p. 100 par comparaison avec des échantillons teints avec des quantités connues d'acide picrique.

La soie artificielle provenait d'une liqueur cupro-ammonique et le crin d'une solution de cellulose dans le chlorure de zinc.

2° Dans les essais suivants, SO^4H^2 était remplacé par P^2O^5.

	5 jours	13 jours	20 jours	27 jours	34 jours	41 jours	52 jours
Soie naturelle	0	0	0	0	0	0	0
Laine	0	0	0	0	0	0	0
Soie artificielle	1	5	7	10	10	20	25
Coton poudre	1	5	8	10	10	25	30
Cellulose	1	5	5	5	7	25	25
Acide picrique	0	0	0	0	5	7	10

3° On a teint la soie naturelle à froid, 15°, et au bouillon, 95°.

Temps	Soie au bouillon	Soie à froid
15 jours	0	2
26 —	0	5
34 —	0	12
41 —	0	12
52 —	0	12

Le maximum de décoloration semble atteint après 34 jours.

Des résultats anormaux ont été obtenus avec les fils fins (soie artificielle) et les fils épais (crin artificiel).

	10 jours	13 jours	21 jours	42 jours	49 jours	60 jours
Soie artificielle	10	20	22	25	30	30
Crin artificiel	0	0	0	5	7	10

Ce résultat fut confirmé par des expériences de contrôle, et s'applique au crin fabriqué soit au chlorure de zinc, soit à la liqueur cupro ammonique.

En résumé, les fibres animales ne subissent pas un changement de nuance aussi considérable que les fibres végétales, quand elles sont teintes dans des conditions normales. Ces dernières se décolorent plus vite que l'acide picrique lui-même : cela peut être attribué à l'état de division du colorant sur la fibre, car pour l'acide lui-même les particules les plus ténues se décolorent le plus rapidement possible.

On pouvait le prévoir, si l'on songe que, quelle que soit la nature du phénomène de décoloration, il est dû en principe à la diminution de l'humidité du milieu. Le résultat final est le même dans les deux cas, comme le montrent les chiffres suivants, qui s'appliquent à une période de 150 jours.

La soie et la laine ne sont pas modifiées : le coton-poudre perd 75 p. 100, la cellulose 75 à 80 p. 100 et l'acide picrique 75 à 80 p. 100 ; au bout de 220 jours, il n'y a plus de changement sensible sur ces nombres.

La décoloration semble atteindre un maximum dans les conditions de chaque essai. Le temps nécessaire pour y arriver varie, mais cela peut tenir aux différences de température.

Il n'est pas certain que la couleur revienne complètement par exposition à l'air humide, mais sûrement la plus grande partie réapparaît.

Il est intéressant de remarquer que le pentachlorure de phosphore dans le vide détruit toute la couleur sur les fibres animales et végétales, en quelques jours et même en quelques heures. Même après une exposition de cinq mois à l'action de ce corps, la coloration revient complètement en présence de vapeur d'eau.

Il est certain que la matière colorante, en tout ou en partie, est sur la fibre animale à un état différent, suivant les conditions de température de la teinture. Une partie du colorant peut être simplement absorbée et faiblement retenue, le reste se trouvant comparativement combiné d'une façon plus étroite avec le colloïde de la fibre.

R.

COLORANTS (Réactions entre les fibres et les), par MM. **W. DREAPER** et **A. WILSON** (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1909, p. 57).

Les essais ont été exécutés principalement avec les colorants, qui donnent une réaction avec les solutions étendues des acides et qui sont connus sous le nom *d'indicateurs*.

Méthylorange sur soie. — Des échantillons de soie furent teints avec 1 p. 100 de colorant en solution neutre, à l'ébullition, lavés et séchés. Puis ils furent plongés dans l'acide sulfurique de diverses concentrations, le rapport de l'acide à la fibre étant toujours maintenu constant et égal à 2 : 1. Le grand excès d'acide réduit à un minimum toute action secondaire entre la fibre et l'acide, provenant de la concentration de la solution.

Concentration de l'acide	Changement de couleur	
	Fibre	Solution
N/10	Rose	Rose foncé
N/25	Rose en 20 sec.	id.
N/50	Orange en 30 sec.	Rose
N/75	Orange jaune	id.
N/100	id.	id.

L'essai immédiat ou après 12 heures de contact, donne les mêmes résultats. Les solutions renfermant les échantillons furent chauffées à 100°. Une partie du colorant passe rapidement de la fibre dans la solution, mais on n'observe pas de changement de nuance de la couleur restant sur la fibre.

L'action est réversible ; la soie transportée de la première solution dans la cinquième prend immédiatement la nuance que prend un échantillon introduit directement dans celle-ci. En lavant à l'eau distillée, on régénère la coloration primitive. Si on a traité au préalable la soie au bouillon avec de l'acide étendu, avant de la teindre, le résultat est le même. Par exemple, un échantillon de soie est bouilli 30 minutes dans l'acide N/10, rincé et teint en méthylorange (solution rouge) : on obtient un orangé vif.

Méthylorange sur laine. — La laine a été teinte dans des conditions analogues à la même nuance que la soie. Les changements de nuance sont les mêmes qu'avec la soie, mais l'action est plus longue à se produire, et la couleur ne se diffuse pas autant dans la solution. La réversibilité de nuance existe comme pour la soie, mais se fait moins rapidement et exige quelques minutes, tandis que pour la soie le phénomène est instantané.

Benzopurpurine 4 B sur soie. — Teinture avec 1 p. 100 de colorant, au bouillon, en liqueur neutre. Rapport de l'acide à la fibre, 4 : 1.

Concentration de l'acide	à 15°	à 100°
N/25	Pas de changement	Pas de changement
N/10	Légèrement bleu	Rouge revenu
N/5	Violet rouge	Rouge partiellement
N/1	Noir bleu	Violet

La réversibilité de l'action ne se manifeste complètement qu'après 2 heures. Au bout de 12 heures dans l'eau distillée, la nuance rouge est régénérée.

Benzopurpurine 4 B sur coton. — On a teint comme plus haut.

Concentration de l'acide	Acide/fibre	Fibre	Fibre après 12 heures
N/10	4/1	Bleu	Noir
N/25	2/1	Violet rouge foncé	Bleu
N/50	2/1	Violet rouge	Bleu marine
N/100	1/1	id.	Chocolat
N/500	1/1	Bleu	Violet rouge
N/1000	1/1	Un peu plus bleu	Rouge bleu
N/5000	1/1	Rien	Un peu plus bleu

Les changements de nuances sont plus prononcés qu'avec les fibres animales. Un essai particulier a montré qu'avec la dernière solution le changement de couleur, après 12 heures d'immersion, est le même que dans la solution.

En faisant bouillir les échantillons, tous deviennent plus bleus. C'est le contraire de ce qui se passe sur les fibres animales. L'absorption n'est donc pas la même dans les deux cas.

Le premier échantillon transporté dans le sixième bain devient lentement rouge, mais après 48 heures il y a encore une légère différence entre l'échantillon N/10 et l'échantillon N/1000. L'attraction relative de la couleur

et du coton est plus faible et d'un autre ordre que celle de la couleur et de la soie et de la laine.

Benzopurpurine 4B sur coton mercerisé. — Rapport de l'acide à la fibre 4 : 1.

Concentration de l'acide	Changement de couleurs
N/10	Immédiatement, chocolat foncé
N/1.000	Bleuâtre, après 1 heure
N/5.000	Après 1 h., rien ; après 12 h., bleu

Le coton mercerisé réagit plus vite que le coton ordinaire. La réversibilité de nuance est plus rapide, l'action de l'eau distillée aussi, que pour le coton ordinaire.

Benzopurpurine 4B sur soie artificielle. — Avec l'acide N/5.000, changement net après 5 minutes. Avec l'acide N/10.000 franchement bleu après 12 heures.

L'action réversible est plus rapide qu'avec le coton ordinaire. La soie artificielle et le coton mercerisé sont tous deux des hydrates de cellulose.

Benzopurpurine 4B sur laine. — Rapport à la fibre 4 : 1.

Concentration de l'acide	à 15°	à 100°
N/5	violet	rouge bordeaux
N/10	violet rouge	rouge
N/25	rouge bordeaux	rouge
N/50	sans changement	sans changement

L'effet de la température est le même que pour la soie. La couleur rouge est régénérée à l'ébullition. La laine de la solution N/10, traitée au bouillon, reprend la nuance de la laine plongée à froid dans l'acide N/50.

La réversibilité de la nuance se fait comme avec la soie, mais, de même que pour le méthylorangé, moins rapidement qu'avec la soie : il faut une dizaine de minutes.

Tournesol sur soie. — Teindre au bouillon en liqueur neutre.

Concentration de l'acide	Nuance de la fibre	Nuance de la solution
N/25	Instantanément rose.	Instantanément rose.
N/50	Rose en 10 secondes.	id.
N/100	Rose en 15 secondes.	id.
N/1.000	Rose en 20 secondes.	id.
N/5.000	Rose en 30 secondes.	id.
N/10.000	Rose en 60 secondes.	id.

On n'a pu observer de différence entre les nuances de la fibre : elles sont celles de la solution elle-même.

Action des acides organiques. — La soie, la laine et le coton, teints en benzopurpurine, donnent les résultats suivants : avec l'acide acétique N/10. Pas de changement avec la laine et la soie. Sur le coton, la nuance est plus bleue et correspond à celle de l'acide sulfurique N/50. Avec l'acide acétique N/1, la nuance sur coton est celle que donne l'acide sulfurique N/25. La soie teinte en méthylorange ne change pas avec l'acide acétique N/10 et N/1. L'acide ordinaire à 60 p. 100 change lentement la nuance, tandis que l'acide N/10 donne un rose foncé avec le colorant en solution aqueuse. L'acide tartrique agit d'une manière analogue.

Action des sels. — Dans la teinte du coton ils augmentent la quantité de colorant pris par la fibre. Dans les expériences actuelles, ils modifient l'action des acides. Des échantillons de coton teints en benzopurpurine sont plongés dans 100 centimètres cubes de sulfate de soude à 10 p. 100 ; il faut y ajouter 20 centimètres cubes d'acide sulfurique N/1 pour produire la même nuance que celle que donne 1 centimètre cube de cet acide dans 100 centimètres cubes d'eau pure. Sur soie et sur laine les résultats sont du même ordre, mais moins accentués. L'ébullition ne modifie pas la nuance, comme cela a lieu quand on ne fait pas intervenir de sels.

L'acide chlorhydrique agit comme l'acide sulfurique : on ne peut donc attribuer l'effet obtenu à la formation d'un sel acide. Des échantillons de coton, de laine et de soie teints en benzopurpurine, et des échantillons de laine et de soie teinte en méthylorange furent plongés dans 100 centimètres cubes de sulfate de soude à 50 p. 100, renfermant 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique.

Les échantillons correspondants étaient plongés en même temps dans 100 centimètres cubes d'eau renfermant de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'on obtînt la même nuance dans les deux cas.

Fibre	Couleur	HCl nécessaire
Coton	Benzopurpurine	3 cc.
Laine	id.	15 cc.
Soie	id.	16 cc.
Laine	Méthylorange	13 cc.
Soie	id.	15 cc.

On voit que l'effet d'inhibition des sels se produit avec les différents acides, mais est plus faible dans le cas des fibres animales. M. Dreaper avait montré antérieurement que les solutions des colorants envisagés, quand elles renferment des sels solubles, abandonnent plus de leur matière colorante quand on les filtre sur une colonne de sable, que si elles sont exemptes de sels. Les sels agiraient de la même manière que la fibre.

La couleur bleue obtenue avec la benzopurpurine sur laine se transforme en rouge dans une solution de sulfate de soude à 10 p. 100. Le chlorure de sodium agit de même. Le bisulfate de soude bleuit le coton teint en benzopurpurine et la couleur rouge n'est pas régénérée par le sulfate de sodium normal.

Les colorants basiques donnent des résultats analogues. On ajoutait de l'acide sulfurique concentré à 25 centimètres cubes de solution renfermant l'échantillon teint. Un échantillon de laine teint en safranine et plongé dans une solution renfermant 1 p. 100 de colorant a donné les résultats suivants :

Acide sulfurique (98 p. 100) ajouté	Couleur de la solution	Couleur de la fibre
1 cc.	Violet	Violet rouge
2 cc.	Violet bleu	Violet rouge
3 cc.	Violet bleu	Violet
6,5 cc.	Bleu	Violet bleu

De nouvelles additions d'acide augmentent le changement de nuance, mais dans tous les cas la solution change plus que la fibre. Il peut se faire que le composé bleu ait peu d'affinité pour la soie, comparé avec la couleur primitive, ou bien le colorant est associé à

l'acide au lieu de la fibre, et se diffuse de la fibre dans la solution.

Conclusions. — Ces essais montrent que les colorants comme le méthylorange et la benzopurpurine sont sur la fibre dans un état non défini. La rupture de l'équilibre établi entre le second colorant et les fibres animales, quand on fait varier la température en est aussi une preuve. La nature réversible des réactions témoigne d'un état d'équilibre. Les réactions dépendent de la concentration des solutions acides, et non du rapport de l'acide au colorant ou à la fibre dans le cas des fibres animales. Avec la cellulose, les réactions sont intimement liées à la composition des solutions. L'action des sels semble tout à fait anormale en présence de la substance de la fibre et des colorants. Ce fait, et celui que le temps doit être introduit comme facteur dans l'action inverse avec le coton, montre qu'il y a une certaine affinité entre la cellulose et le colorant, mais que pour les changements de nuances il se comporte différemment des fibres animales. Le cas du tournesol est encore d'un autre ordre.

L'auteur a constaté que la couleur acide libre du méthylorange est *orange* et non *rose* et que la couleur rose ne se développe qu'en présence d'un excès d'acide. On sait que le *rouge Congo* forme des composés instables, que l'eau décompose, avec l'acide chlorhydrique: il en est de même du jaune métanile. Ces composés se décomposent pendant la teinture, comme le montrent les changements de coloration, et c'est seulement dans ces solutions fortement acides qu'il s'établit un équilibre entre le colorant + la fibre et le colorant + l'acide : il y a là une nouvelle preuve de la relation étroite qui existe entre le colorant et la fibre. En admettant pour le méthylorange qu'il se forme un composé entre la fibre et $NaSO^3.C^6H^4.N=N.C^6H^4.N(CH^3)^2$, elle doit probablement se faire par le groupe $N(CH^3)^2$ et non par le groupe $NaSO^3$, si l'acide en excès est associé avec le premier groupe. Il est possible de soutenir que la substance de la soie ou de la laine est associée avec le colorant par ce groupe, et non par le reste sulfonique, puisque dans une solution violette de méthylorange la soie se teint en orange.

La résistance du colorant sur la fibre à l'action des acides montre que le groupe d'où dépend le changement de nuance est déjà associé à la substance de la fibre. Il n'est pas nécessaire de conclure de ces essais que dans tous les cas le groupe SO^3Na est décomposé.

L'élévation de la température peut, d'après la fibre présente, changer le sens de l'équilibre. Avec la benzopurpurine, on a les résultats suivants :

Fibre	Concentration de l'acide	à 15°	à 100°
Soie	N/10	rouge bordeaux	rouge
Laine	N/25	rouge bordeaux	rouge
Coton	N/25	violet rouge foncé	bleu

En admettant dans le cas des acides la présence des composés associés, dont on a parlé plus haut, il est évident que ces composés sont absorbés plus facilement que les colorants eux-mêmes, même s'ils se décomposent pendant la teinture.

La nécessité d'un excès d'acide dans la teinture, au delà de la quantité nécessaire pour mettre en liberté la couleur acide, en est un indice.

R.

APPRÊTS

AMIDON (Préparation et propriétés de quelques éthers de l'), par M. **J. TRAQUAIR** (*J. Soc. Chem. Ind.*, p. 288).

Nitrate d'amidon. — Ce produit est connu depuis longtemps. Bien purifié, il est tout à fait stable, mais n'a d'intérêt que comme explosif.

Formiate d'amidon. — L'acide formique gonfle l'amidon à froid : si l'on mélange de l'amidon parfaitement sec avec 1,5 à 2 parties d'acide formique à 99 p. 100, en trois minutes il y a prise en masse. En chauffant au bain-marie quinze à vingt minutes, on obtient une solution gommeuse, qui peut être étirée en fils. Le microscope montre que les granules ne sont que peu gonflés, mais sont transformés en une gelée molle. La solution claire versée dans l'eau, se précipite sous forme d'une masse floculente. Celle-ci est plastique tout d'abord, mais, lavée à l'eau, elle forme une masse granuleuse, qui se filtre et se sèche facilement.

Le produit est une poudre blanche, mais sans l'aspect caractéristique de l'amidon. Le rendement est de 120 p. 100.

Le même essai fut répété et la solution gommeuse claire, additionnée de son volume d'acide formique à 90 p. 100, fut chauffée cinq minutes, avant d'être versée dans l'eau froide. Le produit reste plastique et, pétri avec les doigts, donne des fils très fins, qui ont l'aspect et le brillant de la soie artificielle. L'éther n'est pas très stable : au contact de l'air et de l'eau, il se décompose lentement, avec élimination du reste formique, et oxydation du résidu de l'amidon. Avec l'iode on obtient une coloration brun rougeâtre et les alcalis étendus décomposent l'éther : l'amidon régénéré donne avec l'iode la coloration bleue ordinaire.

Le produit obtenu par un traitement de trente minutes à 90°, montre qu'il y a fixation de 24 p. 100 d'acide formique, ce qui correspond à un mono-formiate, avec la formule de l'amidon en C^6. En chauffant l'amidon à 85° avec deux fois son poids d'acide formique pendant trente heures, et en précipitant par l'alcool, lavant et séchant, on constate une fixation de 55 p. 100 d'acide, ce qui correspond à un triformiate. Le produit ne donne pas de coloration bleue avec l'iode : le noyau de l'amidon a été brisé par le traitement, et le formiate est un dérivé des produits de transformation de l'amidon, tel que la dextrine.

Acétate d'amidon. — On a traité l'amidon soluble de Zulkowsky à froid, quarante-huit heures, avec 10 fois son poids d'anhydride acétique, renfermant 1 p. 100 d'acide sulfurique : c'est un triacétate, insoluble dans l'alcool et l'eau, ne se colorant pas en bleu par l'iode et ne se réduisant pas par la liqueur de Fehling. Le rendement est de 132 p. 100 et la saponification à la potasse redonne l'amidon soluble.

Un produit analogue, mais soluble dans l'alcool, est obtenu à 70°-80° avec l'anhydride acétique renfermant 10 p. 100 d'acide sulfurique.

Le poids moléculaire 840 indique la formation d'un triacétate: après saponification, la coloration avec l'iode est rouge.

Avec l'amidon ordinaire et l'anhydride acétique renfermant 1 p. 100 d'acide sulfurique, l'acétylation se produit très lentement à la température ordinaire, mais à 90° l'amidon se gonfle en quelques minutes et entre partiellement en dissolution au bout de trente minutes. En ajoutant un volume égal d'acide acétique glacial, on obtient en quelques minutes une solution homogène. Versée dans un grand excès d'eau, elle donne un volumineux précipité granuleux, qu'on peut laver par

décantation. Le rendement est de 60 p. 100 : il s'est donc produit une hydrolyse considérable. La fixation d'acide acétique est de 72,5 p. 100, ce qui correspond à un tétracétate.

L'anhydride acétique seul n'a pas d'action sur l'amidon, même au bout de deux jours : à l'ébullition, c'est-à-dire à 140°, il y a une légère acétylation. Après huit heures de traitement, il ne s'est fixé que 2,5 p. 100 d'acide acétique. L'amidon traité par l'acide acétique glacial à 120°, donne après huit heures de traitement un produit renfermant 16 p. 100 d'acide acétique. Un traitement prolongé avec 5 fois le poids de l'amidon en anhydride acétique à 90° a donné les résultats suivants :

Durée du traitement	Acide acétique par saponification en p. 100 du produit sec
15 heures	12,1
24 —	26,2
40 —	38,5
74 —	46,8

Les produits sont tous insolubles dans l'eau et aisément saponifiables par les alcalis, avec régénération d'amidon. Même après soixante-quatorze heures, les granules de l'amidon ne sont que peu altérés.

L'amidon traité avec deux fois son poids d'acide acétique glacial et maintenu à 60° deux jours, donne un produit soluble dans l'eau froide, qui peut être lavé et séché comme l'amidon ordinaire. En traitant l'amidon sec à 90° par l'acide acétique glacial en excès, un temps indéterminé, l'auteur a obtenu les résultats suivants :

Durée du traitement	Acide acétique par saponification en p. 100 du produit sec
15 heures	7,2
24 —	10,2
40 —	15,0
50 —	22,8
60 —	28,0
74 —	33,4

Après quinze heures de traitement, les produits cessent de donner une coloration bleue avec l'iode. Ils sont tous solubles dans l'eau, mais insolubles dans l'alcool. La solubilité dans l'eau froide les distingue des dérivés de l'anhydride acétique, et est due à l'action hydrolysante de la petite quantité d'eau contenue dans l'amidon et l'acide acétique glacial.

En variant les proportions d'acide et la durée du traitement, on peut obtenir un nombre indéfini de produits intermédiaires. Même à 100°, avec de 10 à 50 p. 100 en acide du poids de l'amidon, il y a acétylation et fixation de 2 à 6 p. 100 d'acide. Les produits conservent les caractéristiques essentielles de l'amidon mais en diffèrent parce qu'ils peuvent former des solutions homogènes permanentes.

Produit industriel. — Les essais précédents ont conduit à ce résultat, que l'acide acétique glacial était l'acide le plus propre à donner de bons résultats industriels. L'amidon doit être desséché de manière à ne plus renfermer que 3 à 4 p. 100 d'humidité. La réaction doit être limitée à un produit insoluble dans l'eau froide, de manière que l'excès d'acide puisse être enlevé au moyen de lavages par décantation.

Les poids d'amidon et d'acide doivent être égaux : on obtient un mélange fluide qui peut être bouilli lentement, et après deux ou trois heures on lave bien à l'eau froide. On a cherché à diminuer la quantité d'acide, mais il en faut au minimum 10 p. 100 du poids de l'amidon, pour obtenir des produits convenables. Pour des produits spéciaux, on peut employer un mélange d'acides acétique et formique.

Le produit brut renferme 4 à 5 p. 100 d'acide non combiné, qu'on pourrait saturer par un alcali, mais ce procédé donne naissance à des sels qui peuvent être gênants et le mieux est de laver par décantation. Comme amidon, on peut employer ceux de pomme de terre, maïs, riz, tapioca, sagou, etc.

Le produit commercial a été dénommé *Féculose*. Il se distingue de l'amidon ordinaire, parce qu'il donne des solutions homogènes limpides, qui ne se prennent pas en gelée par le repos. Les pellicules obtenues en versant un peu de la solution sur une plaque de verre sont transparentes et flexibles, et valent celles que donne la gélatine la plus fine. La solution ne réduit pas la liqueur de Fehling et se colore en bleu par l'iode. Elle est précipitée par l'alcool ou par les solutions concentrées de certains sels, comme l'amidon soluble ordinaire, et réagit aussi facilement avec la diastase. La féculose lavée est neutre ou légèrement acide, et ne renferme que 1 à 4 p. 100 d'acide par molécule en C^6.

Au point de vue de l'emploi, la féculose est un succédané idéal de la gélatine et des gommes végétales. Pour l'apprêt, ses propriétés de vrai colloïde lui permettent de donner du brillant et de la main aux fibres textiles, filés ou pièces. Comme elle forme des pellicules excessivement minces, les couleurs brillantes comme les rouges et les jaunes, ne sont pas altérées et semblent même gagner en intensité. Pour les cotons légers, où on n'emploie pas d'adoucissants, 500 grammes de féculose donnent le même résultat que 1.500 à 2.000 gr. de dextrine dans 5 litres d'eau. On l'emploie aussi avec l'amidon pour donner de la souplesse et de la pureté à l'apprêt. La féculose donne d'excellents résultats pour les toiles de lin, les dentelles et l'apprêt des soies.

La féculose s'emploie aussi dans la confiserie, car on peut lui donner un bouillon avec le sucre ou le glucose.

Enfin, dans l'industrie du papier, la féculose peut remplacer la gélatine et la caséine.

R.

MERCERISAGE (Soude caustique et sel pour le), par M. **J. HUBNER** (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1909, p. 228).

Hubner et Pope ont montré (*R. G. M. C.*, p. 223) que le brillant du coton dû au mercerisage dépend de trois facteurs, le retrait, le gonflement et le détordage des fibres simples du coton. Ils ont aussi montré que le degré de brillant obtenu est influencé considérablement par l'addition à la soude caustique de silicate de soude et de glycérine. Vieweg dans un travail récent (*R. G. M. C.*, 1909, p. 90) affirme que le coton absorbe beaucoup plus de soude, quand celle-ci a été saturée de chlorure de sodium. O. Miller, d'autre part, prétend que l'absorption de la soude n'est influencée ni par les carbonates, ni par les chlorures alcalins. L'auteur a repris ses essais en opérant avec des écheveaux de coton sur une machine à merceriser.

Pour déterminer le retrait du coton mercerisé sans tension, on dévida un certain nombre d'écheveaux de 420 yards chacun. Ils furent plongés dans de la soude à 12 et à 20 p. 100, avec ou sans addition de sel. Pour asturer la soude de sel, on suivit exactement la méthode

de Vieweg. Les écheveaux furent ensuite lavés jusqu'à élimination de la soude, séchés et mesurés à nouveau.

	Retrait p. 100
Soude à 12 p. 100, sans sel.	11,5
— — avec sel.	6.8
Soude à 20 p. 100, sans sel.	18.6
— — avec sel.	15.7

Le retrait est beaucoup plus faible, quand la soude est saturée de sel. La teinture de ces écheveaux a montré que l'affinité pour les colorants directs est aussi beaucoup diminuée par le sel. Au microscope, on a observé que le détordage des fibres simples se produit beaucoup plus lentement et moins complètement, quand on a mercerisé avec soude et sel.

Pour voir l'action sur le brillant, on a mercerisé des écheveaux de coton, sous tension, à la machine. La comparaison des écheveaux avant et après teinture avec des colorants directs, a montré que le brillant souffre très nettement de la présence du sel dans la soude. L'auteur a aussi cherché comment le coton mercerisé avec ou sans sel se comportait vis-à-vis de la solution d'iode dans le chlorure de zinc, réaction qui permet de distinguer le coton mercerisé du coton non mercerisé. Il a trouvé que dans tous les cas la coloration bleue produite par le réactif était nettement plus claire avec le mélange soude et sel.

A la suite de cette communication, M. Knecht annonce que, très impressionné par les résultats de Vieweg, il a répété plusieurs de ses expériences. Du coton blanchi en écheveaux fut traité par la soude à 12 p. 100, additionnnée ou non de 15 p. 100 de sel. Il constata que le retrait était plus faible et la nuance après teinture en colorant direct beaucoup plus faible dans le second cas. Des essais quantitatifs de teinture furent faits, avec coton non mercerisé, coton mercerisé avec soude à 12 p. 100 et coton mercerisé avec soude à 12 p. 100 renfermant 15 p. 100 de sel. Les colorants employés furent le *bleu de ciel diamine*, la *chrysophénine* et la *benzopurpurine 4 B*. Les quantités de colorant fixe par la fibre furent établies dans les échantillons teints par titration indirecte au moyen de chlorure titaneux. Le tableau donne en p.100 les quantités de colorant fixé.

Colorants	Non mercerisé	Mercerisé avec soude	Mercerisé avec soude et sel
Bleu ciel diamine	1.06	1,66	1,25
Chrysophénine	0.74	1,17	1,01
Benzopurpurine 4 B	1,02	1,97	1.67

L'auteur a aussi dosé les quantités de benzopurpurine fixée dans le coton employé par M. Hubner dans ses essais et les résultats obtenus confirment les siens. Les fils traités par M. Hubner avec de la soude à 12 p. 100 saturée de sel renfermaient 0,31 p. 100 de matière colorante et ceux traités avec de la soude sans sel, 0,36 p. 100. Avec de la soude à 20 p. 100, les nombres correspondants étaient 0,39 et 0,45 p. 100. Tous ces résultats semblent conduire d'une manière évidente à conclure que les assertions de Vieweg ne sauraient être acceptées comme exactes. R.

SUR LE CONTROLE DE LA PURETÉ DES SOIES ÉCRUES

Jusqu'à ces derniers temps, on ne pouvait compter que sur l'opération du décreusage, effectué d'une manière uniforme par toutes les Conditions des soies, pour avoir des renseignements sur la valeur intrinsèque d'une soie ainsi que sur la quantité de charge qu'elle reçoit souvent pendant la filature ou le moulinage. Mais l'appréciation des soies, par la perte au décreusage, à l'égard du contenu des matières étrangères n'est pas toujours exacte. Les inégalités qu'on rencontre dans la quantité de séricine contenue dans un même lot de soie tout à fait exempte de matières étrangères ne permettent pas d'établir d'une manière précise, d'après la diminution de poids qu'elle a éprouvée par le décreusage, si, lors du moulinage, elle a reçu une charge et en quelle proportion ; même lorsqu'on applique tous les soins à la prise de l'échantillon, il arrive souvent que les essais de décreusage présentent des différences de 1 à 1,50 p. 100. Ces différences deviennent quelquefois encore plus notables lorsqu'il s'agit de soies fortement chargées, par suite de la volatilisation d'une partie de la surcharge pendant le conditionnement. C'est seulement dans le cas où l'on procède simultanément au décreusage de la soie grège et de la soie ouvrée que les différences, entre les résultats obtenus, représentent à peu près la quantité de surcharge ajoutée lors du moulinage.

Ces différentes causes d'inégalité ont quelquefois fait constater dans les soies ouvrées, qui avaient reçu une légère charge pour faciliter le dévidage, une perte au décreusage inférieure à celle de la grège correspondante, au lieu de révéler une augmentation dans la perte de la soie moulinée.

Il résulte de ce qui précède la nécessité de recourir à l'analyse chimique lorsqu'on veut déterminer, avec exactitude, la surcharge d'une soie écrue. La méthode du lavage avec l'eau distillée chauffée à 50°, qui est adoptée encore dans quelques Conditions des soies, représente certainement une amélioration vis-à-vis de la méthode du décreusage mais ne présente pas évidemment la garantie d'une véritable analyse chimique, parce que, si la surcharge est composée de matières insolubles dans l'eau, le lavage donne quelquefois des indications inexactes.

En reconnaissant la valeur de la méthode chimique suivie par son *Laboratorio di studie di esperiense sulla seta* et dans le but de faciliter l'application de méthodes vraiment scientifiques substituées aux systèmes adoptés jusqu'à présent, la *Societa Anonima Cooperativa per la Stagionatura e l'Asaggio delle sete ed affini in Milano*, a décidé de rendre industriel le service du contrôle de la pureté des soies écrues, en réduisant le tarif d'analyse à 4 francs par échantillon.

Les certificats émis par la Condition de Milan contiennent l'indication de la qualité et de la quantité de la surcharge.

Cette décision a une signification particulière, par le fait qu'elle rend plus facile, aux fabricants de l'étranger, le contrôle des soies qu'ils acquièrent en Italie ; et démontre le grand désir des producteurs italiens de maintenir la bonne réputation de leurs filatures.

Ce numéro a été mis à la poste, à Tours, le 1er juin à 7 heures du soir.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre

Tours. — Imprimerie E. Arrault et Cie.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DE LEURS APPLICATIONS AUX TEXTILES

13e Année — N° 151. — Tome XIII — 1er Juillet 1909

THÉORIE DE LA TEINTURE (1)

Par M. LÉO VIGNON.

Plusieurs hypothèses ont été faites sur la cause des phénomènes de teinture; très générales, au début, elles portaient le nom de théorie physique ou mécanique, théorie chimique, théorie de la dissolution : au cours de ces dernières années, est venue s'ajouter aux précédentes la théorie colloïdale.

Peut-être pourrait-on reprocher à chaque partisan de ces hypothèses de se montrer trop exclusif. Les phénomènes utilisés en teinture sont, en effet, extrêmement variés et ne dérivent pas nécessairement d'une cause unique.

Ayant effectué un assez grand nombre d'expériences, depuis plusieurs années, sur les textiles, les matières colorantes, les différents cas de la teinture, je résume ici les faits que j'ai découverts et les conclusions qui en découlent.

TEXTILES

J'envisage les textiles les plus importants et le plus habituellement soumis à la teinture : la soie, la laine et le coton. Il y a lieu de les examiner au point de vue physique et au point de vue chimique.

Propriétés physiques. — Les textiles présentent cette particularité physique d'exister à l'état de filaments d'un très faible diamètre et de longueurs variables : leur surface est, par suite, extrêmement considérable par rapport à leur volume ou à leur poids.

Poids spécifique. — J'ai déterminé le poids spécifique des différents textiles (*Comptes rendus Ac. d. Sc.*, Paris, 22 février et 14 mars 1892). Les nombres suivants résument mes résultats : coton, 1,50 ; laine, 1,30 ; soie grège, 1,33 ; soie décreusée, 1,34.

Pouvoir absorbant. — La structure filamenteuse des textiles leur donne, par suite du grand développement de leur surface, les propriétés des corps poreux. J'ai étudié expérimentalement le pouvoir absorbant de la soie, la laine et le coton, pour divers liquides (*Comptes rendus*, 4 juillet 1898). Le pouvoir absorbant des textiles pour l'eau est à peu près égal à celui d'une éponge grossière.

En somme, les textiles ont des propriétés physiques assez semblables ; leur poids spécifique, le développement de leur surface, leur pouvoir absorbant, sont distincts mais voisins.

Propriétés chimiques. — Leurs propriétés chimiques, au contraire, sont fort différentes ; elles accusent l'existence de deux groupes très tranchés :

1° Groupe coton et textiles végétaux :

2° Groupe soie, laine et textiles animaux.

Étude calorimétrique. — En étudiant, dans le calorimètre, le pouvoir absorbant de divers textiles vis-à-vis de réactifs déterminés, j'ai constaté que l'absorption était accompagnée de dégagements de chaleur caractéristiques (*Comptes rendus*, 10 février 1890 et 28 avril 1890). La soie et la laine manifestent des fonctions acides et basiques nettes, le coton n'accuse aucune fonction basique, mais seulement des fonctions acides faibles ; d'autre part le coton, chauffé avec le chlorure de calcium ammoniacal, fixe de l'ammoniaque, acquiert des propriétés basiques, et devient capable de fixer des matières colorantes acides (*Comptes rendus*, 2 mars 1891).

Partant de ces expériences, je formulais une théorie des cas de teinture obtenus avec les matières colorantes *solubles*. Étant donné que les textiles animaux présentent des fonctions acides et basiques, que tous les mordants et toutes les matières colorantes solubles sont acides ou basiques, ou possèdent les deux fonctions, j'émettais l'opinion que la teinture obtenue avec les matières colorantes solubles était d'ordre purement chimique (*Comptes rendus*, 23 mars 1891).

Une exception paraissait exister à cette règle : c'était celle des matières colorantes substantives teignant le coton sans mordant. En étudiant expérimentalement le rouge Congo (*Comptes rendus*, 9 août 1897), j'ai pu établir que la propriété substantive était due aux groupes $N\text{-}N <$ existant dans un grand nombre de ces couleurs ; la fixation semble devoir s'effectuer par l'azote devenant pentatomique, s'unissant à la molécule cellulosique.

(1) Communication faite au Congrès international de chimie appliquée de Londres, 1909.

Depuis ces résultats, les recherches faites, par divers expérimentateurs et par moi-même, sur la constitution des matières albuminoïdes et sur la cellulose, ont confirmé mes déductions : au point de vue chimique, les textiles animaux doivent être considérés comme des acides aminés, et les textiles végétaux comme des alcools.

J'ai poursuivi l'étude du pouvoir absorbant des textiles, en faisant agir la soie, la laine et le coton sur des solutions aqueuses d'acides et de bases de concentrations déterminées (*Comptes rendus*, 15 octobre 1906). Les textiles sont actifs chimiquement, indépendamment de leur porosité ; les corps poreux, comme le charbon de bois pulvérisé, sont inertes au point de vue chimique.

En outre, une conclusion curieuse s'est dégagée de ces expériences : l'activité chimique, acide ou basique, des textiles augmente avec la dilution de la solution aqueuse des réactifs absorbés ; elle est liée, par suite, à l'ionisation des solutions employées ; elle explique l'épuisement de certains bains de teinture, par les textiles.

MATIÈRES COLORANTES

Ionisation des bains de teinture. — Partant de cette idée, que l'activité chimique des textiles était liée à la dilution et, par suite, à la dissociation électrolytique des bains, j'ai déterminé, à diverses températures, la conductibilité électrique de plusieurs solutions aqueuses d'acide sulfurique et de matières colorantes, employées aux dilutions usitées dans la préparation des bains de teinture (*Comptes rendus*, 14 janvier 1907). Les déterminations ont porté sur l'acide sulfurique, la roccelline, l'orangé II, la fuchsine et l'acide picrique.

J'ai constaté que l'ionisation des matières colorantes était fortement accrue par la dilution, mais surtout par l'élévation de la température. Or, ces conditions se trouvent réalisées dans les opérations de teinture directe en un bain. L'influence de l'ionisation des matières colorantes solubles, dans la teinture des textiles, en un bain, est donc manifeste.

Propriétés colorantes de l'acide picrique. — J'ai étudié spécialement les propriétés colorantes et tinctoriales de l'acide picrique (*Comptes rendus*, 29 mars 1909). Les solutions d'acide picrique dans l'alcool, l'éther et le benzène, ne teignent pas la laine. La fixation de l'acide picrique sur la laine est due à une réaction chimique de la fibre sur la matière colorante, fortement ionisée, au sein de l'eau.

L'étude comparative de la conductibilité électrique et de la teinture de divers bains directs : orangé II, roccelline, fuchsine, m'a montré que ces matières colorantes ne se fixent sur la laine que lorsque la conductibilité électrique des bains atteint une certaine valeur : dans la pratique, cette valeur est obtenue par l'élévation de la température des bains et par l'action de substances auxiliaires (mordants), acides, bases, sels, etc.

Enfin, l'ionisation réalisée dans les bains de teinture, pour être efficace et permettre la fixation sur la laine ou la soie, et l'épuisement des bains, est liée, pour chaque cas, non seulement à l'intensité de l'ionisation, mais à la nature des ions en présence : la fuchsine, en effet, teint la laine en bain neutre ou faiblement acide, tandis que la teinture ne se produit pas, quelle que soit l'ionisation, en présence de la soude caustique.

Influence de l'état colloïdal de la matière à teindre. — J'ai teint dans des conditions déterminées, avec trois matières colorantes : roccelline (matière acide), fuchsine (matière basique), rouge Congo (matière acide et basique, substantive), deux substances colloïdales : l'amidon et la gélatine.

Par refroidissement, j'ai obtenu des gelées, qui ont été mises à diffuser au contact d'eau distillée froide. Cette eau s'est plus ou moins colorée par diffusion, suivant que la gelée était plus ou moins teinte, ou simplement imprégnée de solution colorée. En comparant entre elles les colorations des eaux de diffusion, on trouve : 1° que les gelées amidon se comportent comme le coton, les gelées gélatine comme la laine et la soie ; 2° les colorations des gelées se produisent sous la double influence de l'attraction moléculaire (faible) et de la constitution chimique des gelées (prépondérante), dans les teintures obtenues. Les résultats confirment les conclusions antérieures, savoir : l'amidon est un polyalcool, la gélatine un amino-acide (*Comptes rendus*, 3 mai 1909).

Teinture par le chromate de plomb. — Le chromate de plomb, fraîchement précipité, bien lavé, non séché, mis en suspension dans l'eau, teint facilement les textiles. La fixation a lieu aussi, mais avec moins d'intensité, dans l'alcool et le benzène. La caractéristique de cette teinture est que tous les textiles, à de très petites différences près, se comportent de la même manière : ils se teignent, quelle que soit leur nature, végétale ou animale.

Le chromate de plomb teint également bien la soie, la laine et le coton ; à ce titre, il diffère complètement, pour les conditions de la fixation, des matières colorantes solubles, des acides et des bases, dont j'ai étudié l'absorption par les différents textiles.

Il faut, en outre, une proportion beaucoup plus grande de matière colorante, avec le chromate de plomb qu'avec les matières colorantes solubles, pour obtenir une nuance déterminée.

Le chromate de plomb ne se fixe pas chimiquement sur les textiles, puisque les fonctions chimiques des textiles sont indifférentes relativement à cette fixation. C'est sans doute en vertu de l'attraction moléculaire, s'exerçant à très petite distance, entre les molécules (sens physique de tous les corps, indépendamment de leurs fonctions chimiques, que cette fixation a lieu.

Pour préciser ma pensée, je rappelle que cette attraction moléculaire est la cause des phénomènes de cohésion, adhésion, frottement, capillarité, viscosité, tension superficielle, etc.

Il faut observer, du reste, que les textiles se

comportent physiquement comme les corps poreux, et que le chromate de plomb précipité, en suspension dans l'eau, est assimilable, par la dimension de certaines de ses particules, aux granules ou micelles des colloïdes en fausses solutions (*Comptes rendus*, 17 mai 1909).

TEINTURE

Les conclusions des expériences qui précèdent peuvent se formuler brièvement :

1° Les *textiles* sont des corps poreux, comparables, dans une certaine mesure, par le développement de leur surface, aux colloïdes en pseudo ou fausses solutions.

Par suite du développement de leur surface, les textiles sont particulièrement sensibles à l'attraction moléculaire et aux actions chimiques résultant de leur constitution.

2° Les *textiles* ont des fonctions chimiques nettes; le coton est un polyalcool, la soie et la laine sont des amino-acides.

On peut résumer ces deux propriétés en disant que les textiles sont *des corps poreux doués de fonctions chimiques*.

3° Les *matières colorantes* peuvent se diviser en deux classes : matières colorantes solubles dans l'eau, et matières colorantes insolubles.

Les matières colorantes solubles dans l'eau sont toutes acides ou basiques ou amino-acides, elles se fixent chimiquement sur les textiles, dans les bains de teinture qui doivent être formés par de l'eau, elles sont fortement ionisées. Le mécanisme chimique de la fixation est variable; nous en avons donné des exemples pour l'acide picrique sur la laine, et les colorants substantifs de la benzidine pour le coton. La nature des combinaisons formées, dans lesquelles peuvent intervenir des mordants, doit être établie, pour chaque cas, par des études ultérieures.

Les matières colorantes insolubles, très divisées, se fixent en vertu de l'attraction moléculaire que j'ai définie. Elles peuvent teindre les textiles, dans des liquides autres que l'eau. Elles doivent être très divisées, en grains dont une partie au moins a des dimensions comparables à celles des granules ou micelles des colloïdes en fausses solutions : c'est à cette condition seulement qu'elles peuvent obéir à l'attraction moléculaire. Elles se fixent à peu près également sur tous les textiles, quelle que soit leur nature chimique.

J'ai donné les preuves expérimentales, qu'il y avait en teinture, des cas purement chimiques et des cas purement physiques. Il est facile d'imaginer des cas mixtes, dans lesquels les deux forces que j'ai définies, fonctions chimiques, attractions moléculaires, peuvent être associées.

LA TEINTURE DES POILS ET FOURRURES

Par M. FRANCIS J.-G. BELTZER.

Dans nos précédents articles (1), nous avons en général développé les procédés de teinture *à la brosse*.

La teinture *en noir d'aniline* a été détaillée particulièrement, pour permettre au lecteur d'appliquer avec succès cette importante méthode.

Dans les lignes suivantes, nous développerons les procédés de teinture « au plonger », mais auparavant, nous devons ouvrir un paragraphe sur divers essais de teinture « à la brosse », très intéressants, que nous avons effectués à l'aide du procédé Green.

TEINTURE « A LA BROSSE » EN NOIR D'ANILINE PAR LE PROCÉDÉ GREEN. — On sait que le procédé de teinture en noir d'aniline, breveté par Green (B. F. 386.361. — *Perfectionnements apportes à la production du noir d'aniline sur les fils et tissus* (2), est caractérisé par le fait qu'il n'exige pas la présence d'un oxydant dans le bain d'aniline. L'oxydation de l'aniline s'effectue entièrement et principalement par l'oxygène de l'air.

Cette importante découverte est basée sur une action catalytique, produite par la présence d'une petite quantité d'une *paradiamine* ou d'un *paraminophénol* dans le bain de teinture.

Ces composés servent de véhicule pour le transport de l'oxygène de l'air sur le sel d'aniline. Le bain se compose donc principalement : 1° *d'un sel d'aniline à acide organique ou minéral* ou mélange des deux acides, et 2° d'une petite quantité de *paraphénylène-diamine* additionnée d'un *sel de cuivre, de nickel, de cobalt ou de vanadium*, etc., servant au transport de l'oxygène atmosphérique.

Pour conserver le bain sans altération, Green ajoute un peu de métabisulfite de soude, mais nous avons pu utiliser le procédé, sans cette addition ; les bains se conservent parfaitement pendant plusieurs jours sans précipitation : une légère coloration *brun noir* apparaît seulement.

Le grand avantage de cette méthode pour la teinture des poils et fourrures réside surtout dans la faculté de pouvoir remplacer les acides minéraux par des acides organiques, dans la préparation des bains d'aniline. On peut aussi employer des bains neutres et même légèrement basiques, *de sorte que la teinture peut s'effectuer indistinctement* A LA BROSSE OU AU PLONGER.

L'avantage de ce procédé est donc considérable si on envisage que, jusqu'à présent, dans ce cas, on ne pouvait teindre « au plonger » qu'avec des colorants végétaux (campêche, cachou, henné, etc.). La présence des acides minéraux était nuisible à la solidité du cuir et il fallait même éviter de toucher la peau avec la brosse imprégnée de bain acide, sous peine de la brûler et de perdre ainsi la fourrure.

(1) Voir : *R. G. M. C.*, mai et juin 1908, pp. 137-143, 164-172. La teinture des poils et fourrures. Teinture à la brosse.

(2) Voir : *R. G. M. C.*, 1908, p. 228.

D'autre part, au point de vue du *prix de revient* et *de la rapidité dans les opérations*, on sait que la teinture au *plonger* est préférable à celle *à la brosse*. On peut traiter dans une cuve un grand nombre de peaux à la fois, sans beaucoup de main-d'œuvre, ce qui n'est pas le cas dans la teinture *à la brosse*: cette dernière exigeant une main-d'œuvre habile et expérimentée. La teinture des peaux de lapin ou de lièvre qui s'effectue par grandes quantités *à la brosse*, *en noir d'aniline*, et dont le prix de vente à façon est très minime, trouvera dans l'application du procédé Green, *au plonger*, un grand avantage économique.

Il est évident qu'on pourra également combiner le procédé *noir d'aniline de Green* avec la teinture au plonger en campêche, de la même façon que celle déjà décrite avec le noir d'aniline ordinaire (*R. G. M. C.*, 1908, p. 167). Toutes les combinaisons déjà citées dans nos précédents articles, soit pour les teintures à la brosse avec *noir d'aniline* et colorants minéraux, végétaux ou artificiels, ou pour les teintures combinées « à la brosse » et « au plonger », peuvent s'effectuer de la même manière avec cette méthode, qui offre en outre l'avantage de pouvoir s'appliquer *au plonger*, seule ou en combinaison avec le campêche ou d'autres colorants.

Les moyens dont dispose le lustreur sont, par conséquent, considérablement augmentés, et la foule de nuances déjà connues s'accroît encore de ce fait.

Déjà, les paraphénylène-diamines sont nombreuses; ces matières colorantes sont, en outre, employées couramment dans la teinture des poils et fourrures: le technicien trouvera donc dans le procédé Green une méthode déjà familière et facile à employer.

Les *paramines*, les *ursols*, les *couleurs Nako*, les *fourrines*, etc., et en général toutes les paradiamines, paraminophénols, etc., déjà décrites (*R. G. M. C.*, 1908, p. 170-171), peuvent servir seules, ou en combinaison, dans le procédé Green.

Suivant la paramine ou le paraminophénol employés, les nuances obtenues seront variables.

L'action de ces amines ou de ces aminophénols est catalytique; ils provoquent l'oxydation de l'aniline par la formation intermédiaire d'indamines complexes et sont constamment régénérés.

Comme dans la méthode ordinaire de production du noir d'aniline, l'aniline peut aussi être remplacée en totalité ou en partie par des bases homologues (*o.* toluidine; *m.* xylidine; diméthylaniline, etc.) (1).

On peut combiner les bains d'aniline avec les paramines ou paraminophénols suivants:

Paraphénylène-diamine, 1 : 4; *Acide* p-*phénylène-diamine sulfonique*, 1 : 4 : 2; *Acide* p-*phénylène-diamine carboxylique*, 1 : 4 : 2; *Paratoluylène-diamine*, 1 : 2 : 5; *Paraminophénol*, 1 : 4; *Diméthyl.* p-*phénylène-diamine*, 1 : 4; *Diéthyl.* p-*phénylène-diamine*, 1 : 4: *Diparamino-diphénylamine*, 1 : 4: *Diparamino-ditoluylamine*, 1 : 4; *Benzidine*; *Toluidine*; *Dianisidine*; *Diparamino-diphénylméthane*:... *toluylméthane*.... etc.: et analogues, homologues ou dérivés.

On peut encore employer, comme catalyseurs, les composés suivants, qui donnent, dans les conditions observées, une paradiamine ou un paramidophénol à l'état naissant:

Quinone-monoimide; Quinone-diimine: Quinones mono ou dichlorimine; *Paranitrosophénol; Paranitrosodiméthylaniline; Paranitrosodiéthylaniline; Paraminophényl-quinone-monoimide; Paraminophényl-quinone-diimide:* etc., et analogues, homologues ou dérivés.

Les exemples des compositions des bains d'imprégnation sont, comme on le voit, très nombreux; les proportions peuvent aussi varier dans de larges limites et nous donnerons seulement ci-dessous quelques formules courantes en décrivant le mode d'emploi.

Formule pour noir-corbeau. — « A la brosse. »

Pour 100 litres de bain).

Paraphénylène-diamine	0 kg. 500	Bain A. 50 lit.
Aniline	10 lit. »	
HCl à 22° B.	10 lit. »	
Acide acétique à 40°	5 lit. »	
Eau froide	25 lit. »	

Nota. — Si la solution ou le bain A se trouble en ajoutant l'eau, par suite de l'hydrolyse de l'acétate d'aniline, on éclaircit la liqueur avec un peu d'acide chlorhydrique, jusqu'à l'obtention d'un liquide limpide.

Sulfate de cuivre	2 kg.	Bains B 50 lit.
Sel ammoniac	10 kg.	
Eau froide	50 lit.	

On mélange les deux solutions à froid, et on obtient 100 litres de bain, qu'on passe à la brosse en plusieurs fois successivement, en séchant à chaque passe à douce température (35°-40° C.), comme nous l'avons déjà indiqué dans nos précédents articles. (*R. G. M. C.*, 1908, pp. 166-167.) Dans le cas présent, le nombre de brossages est considérablement réduit, car le noir monte assez vite. Après trois brossages alternatifs, on obtient déjà une belle nuance très foncée.

On développe alors le noir en brossant avec une solution de bichromate de soude contenant de 20 à 25 kilogrammes de Na^2O, $^2CrO^3$ pour 100 litres d'eau froide. On laisse l'oxydation s'effectuer à l'air en séchant doucement, et on achève la teinture au plonger, avec le campêche, si on désire, ou on lave, sèche et dégraisse au tonneau avec le plâtre chaud et la sciure de bois comme d'habitude.

Formule pour noir brun. — « A la brosse. »

Jaune ou brun Nako	0 kg. 500	Bain A 50 lit.
Diméthylaniline	10 kg. »	
HCl à 22° B.	10 lit. »	
Acide formique à 90°	5 lit. »	
Eau froide	25 lit. »	
Vanadate d'ammoniaque	10 gr. »	Bain B 50 lit.
Sulfate de cuivre	200 gr. »	
Eau froide	50 lit. »	

(1) Francis J.-G. BELTZER, *la Grande Industrie Tinctoriale*, pp. 413-500: *Le Noir d'aniline*.

On mélange les bains A et B comme ci-dessus, on brosse et on sèche alternativement, puis on développe le noir par un brossage final au bichromate de soude. — Au lieu de brosser plusieurs couches de suite avec les bains d'aniline, on peut alternativement brosser : 1° le bain d'aniline et sécher ; puis 2° le bain de bichromate. Plusieurs teintures ainsi superposées fournissent des noirs plus ou moins corsés.

Formule pour noir roux.

Rouge Nako	0 kg.500	Bain A 50 lit.
Toluidine	10 kg. »	
HCl à 22° B.	10 lit. »	
Acide formique à 99 %	5 lit. »	
Eau	25 lit. »	
Sulfate de cuivre	2 kg. »	Bain B 50 lit.
Chlorure de cobalt	1 kg. »	
Eau	50 lit. »	

On peut remplacer l'acide chlorhydrique par *l'acide nitrique* et suivant le mordant employé, c'est-à-dire suivant le sel métallique introduit dans le bain d'aniline, les nuances peuvent également varier.

Le mordançage préalable des poils à l'aide des mordants de chrome, de fer, de cuivre, de nickel, etc., donne aussi une série de nuances très intéressantes. (*R. G. M. C.*, 1908, pp. 170-171.)

Nous n'entreprendrons pas de donner en détail la foule de combinaisons possibles basées sur l'application du procédé Green à la teinture des poils et fourrures; le lecteur pourra lui-même avec un peu d'expérience effectuer toutes les combinaisons et préparer les bains d'aniline dans les proportions convenables pour obtenir telle ou telle nuance.

En se reportant à nos précédents articles (*R. G. M. C.*, 1908, mai-juin), il pourra utiliser simultanément toutes les applications décrites de la teinture à la brosse.

TEINTURE DES POILS ET FOURRURES « AU PLONGER »

La méthode au « plonger » est préférable à la méthode « à la brosse », surtout au point de vue du prix de revient et de la production, mais le nombre d'effets et de nuances fantaisies qu'on peut obtenir est plus restreint. On ne peut obtenir naturellement que des nuances uniformes pour des poils ou fourrures semblables.

Les duvets se teignent généralement plus fortement que *les jarres*.

Les crins et cheveux sont souvent décolorés à l'eau oxygénée légèrement ammoniacale, avant teinture. (*R. G. M. C.*, 1908, pp. 20-23, janvier.)

On peut employer également, pour cette décoloration, l'hydrosulfite B. A. S. F.

On immerge les poils dans un bain aussi court que possible, renfermant 2 à 4 p. 100 d'hydrosulfite concentré B. A. S. F. poudre Z, du poids de la matière à décolorer. — On laisse dans ce bain pendant quelques heures, en manœuvrant de temps à autre. On rince et on teint. — Pour préparer les peaux, on doit, avant la teinture, tanner légèrement le cuir, de façon à lui conserver sa souplesse et sa flexibilité. Si on teignait directement les fourrures, sans tannage préalable des peaux, celles-ci ressortiraient dures et cassantes et la fourrure serait inutilisable.

On immerge donc les peaux à préparer, dans des solutions très légères et froides de tannin (5 à 10 grammes de tannin par litre).

La noix de galle pulvérisée est employée souvent, de préférence, pour la préparation des bains de tannage ; elle nourrit mieux le cuir et les peaux acquièrent plus de souplesse. L'extraction des noix de galles s'opère de préférence dans des appareils automatiques (appareils « automat » de la maison Rieder), qui épuisent méthodiquement la noix pulvérisée.

Les jus tannants sont envoyés sur les peaux à préparer, disposées dans des cuves en bois. On opère méthodiquement le tannage de ces peaux dans une série de cuves. Les jus déjà affaiblis par un passage, sont envoyés dans une cuve contenant des peaux neuves à tanner, puis sont rejetés. On introduit alors, sur ces mêmes peaux, des jus tanniques neufs, qui achèvent le tannage. Ces jus passent ensuite sur d'autres peaux non encore traitées et s'épuisent complètement.

La préparation ou le tannage des peaux avant teinture, est donc d'une importance considérable; il faut, pour obtenir de bons résultats, c'est-à-dire des cuirs souples, nourris et flexibles, qui conserveront leurs propriétés après teinture, procéder méthodiquement et lentement au tannage préparant. On ne doit pas brusquer ce tannage, dans le but d'opérer rapidement; il vaut mieux traiter les peaux progressivement par des jus tanniques de plus en plus forts, en ayant soin d'opérer avec méthode; les jus faibles passant sur des peaux neuves et les jus plus forts achevant le tannage des peaux déjà traitées avec des jus faibles.

Ainsi conduite, la préparation sera efficace, et, après teinture, on obtiendra des fourrures souples, douces au toucher et d'une flexibilité maximum.

Teinture au plonger, avec les colorants végétaux. — On emploie surtout les extraits de campêche, dont le pouvoir colorant peut se déterminer par un essai de teinture préalable.

L'analyse des extraits employés est en général la suivante :

Eau	49 à 50 p. 100
Cendres	2 à 3 p. 100
Mat. organiques. (Hématoxyline).	49 à 47 p. 100
	100 100

On sait que les solutions de campêche donnent, avec les divers mordants employés en pratique, des nuances diverses :

Les mordants de fer (pyrolignites ou sulfates de fer) donnent des noirs foncés tirant sur le bleu.

Les mordants d'alumine (acétates ou aluns) donnent des noirs violacés.

Les mordants de cuivre (sulfates ou chlorures) donnent des noirs bleus.

Les mordants de zinc, des noirs violet rouge.

Les mordants d'étain, des noirs violet bleu.

Les mordants de chrome et les bichromates donnent des noirs foncés tirant sur le brun, etc.

On peut donc, en combinant ces mordants, obtenir déjà une série de nuances noires intéressantes.

On peut procéder à la teinture de deux façons différentes :

1° Mordançer d'abord les peaux tannées, dans une solution de sel métallique appropriée, et teindre ensuite, dans un bain ou dissolution de campêche de concentration requise, à la température nécessaire ;

2° Teindre directement les peaux sortant du tannage, dans un bain monté avec le campêche et les solutions de sels métalliques requises. Cette seconde méthode est plus rapide et la teinture s'effectue dans un seul bain.

(*A suivre.*)

L'INDUSTRIE ÉLECTRO-CHIMIQUE EN SUISSE

L'industrie électro-chimique est apparue en Suisse avec l'usine d'aluminium de Neuhausen (1889). Depuis lors, elle s'est constamment développée en s'enrichissant de nouveaux produits, et, si elle s'est vu dépassée par l'industrie similaire d'autres pays, également ou mieux pourvus de « houille blanche », elle tient cependant une place assez importante pour mériter d'être, au point de vue économique, l'objet d'une étude d'ensemble.

Les nombreux produits obtenus par le courant électrique peuvent se ranger en trois catégories, suivant que l'utilisation du courant s'opère par voie humide, par voie sèche, ou par effluve.

1° Dans la première de ces catégories, qui comprend la soude, la potasse, les chlorures et les chlorates, la Suisse est représentée par quatre entreprises :

La plus ancienne est celle d'une compagnie française, la *Société d'électro-chimie*, actuellement au capital de 4.400.000 francs, qui, en 1890, s'établit au Day, près de Vallorbe, où elle dispose d'une force de 2.700 chevaux et occupe environ 100 ouvriers. Elle fabrique principalement les deux produits dérivés de l'électrolyse du chlorure de potassium qu'elle importe de Saxe, à savoir : le chlorate de potasse et la potasse caustique.

La *Société pour l'industrie électro-chimique*, fondée en 1895, au capital de 300.000 francs, a son usine à Türgi sur l'Aar (500 chevaux), où elle produit les chlorates de potasse et de soude, le chlore et la soude caustique.

Le perchlorate de potasse, qui sert à la préparation des explosifs, est fabriqué à Jussy, près de Genève, par la *Société universelle d'explosifs*, anciennement Bergès, Corbin et Cie, dont le siège est à Paris et qui, comme on le sait, possède le brevet de la « cheddite », du nom de Chedde, près de Chamonix, où le produit a été d'abord obtenu.

Enfin la *Fabrique des produits électro-chimiques de Monthey* (Canton du Valais), créée en 1899 par des industriels bâlois, au capital de 600.000 francs, s'occupait, jusqu'en ces derniers temps, de la production du chlorure de chaux, mais, devant l'avilissement des prix de cette matière, elle a dû se transformer. L'usine, qui est bien placée à proximité des salines de Bex, a été acquise en 1907, avec la concession d'une chute d'eau pouvant fournir 5.500 chevaux, par la *Fabrique bâloise de produits chimiques* (couleurs d'aniline). Celle-ci y utilisera le chlore en fabriquant l'indigo synthétique ainsi que les matières premières et produits intermédiaires nécessaires à cette fabrication, et accessoirement le chloral, le chloroforme, les chlorures de phosphore. Ajoutons que, à la fin de 1908, cette société s'est fusionnée avec une autre entreprise bâloise plus importante, la *Société pour l'industrie chimique* (1), qui désormais possèdent un capital de 7.500.000 francs.

(1) Acquise depuis lors par la Société des Usines de la Louza, qui y fabrique le carbure de calcium.

L'indigo synthétique, qui n'était fabriqué jusqu'à présent que par deux maisons allemandes (production approximative : 5 millions de kilos), va donc l'être aussi, en Suisse, par un procédé légèrement modifié, et y donnerait lieu à une production annuelle de 600.000 kilos.

Il n'existe pas de statistique permettant de se rendre compte, à l'heure actuelle, de l'activité des quatre fabriques sus-énumérées. En 1903, le professeur Lunge, l'un des promoteurs de l'industrie électro-chimique, évaluait la production, en Suisse, des chlorates à 1.800 tonnes, et celle des perchlorates et persulfates à 2.000 ou 2.500. Pour la soude caustique et le chlorure de chaux, il se bornait à faire remarquer que si, avec les forces dont elles disposaient, la fabrique de Monthey et celle de la Volta suisse près de Genève (1) pouvaient livrer 3.000 tonnes du premier de ces produits et 7 à 8.000 tonnes du second, ces quantités étaient bien supérieures aux besoins du marché local.

En fait, ce sont surtout les chlorates qui entrent en ligne de compte dans le commerce des produits de cette catégorie. Pendant la dernière période quinquennale (1904-1908) la Suisse en a exporté 8.447 tonnes, soit 1.675 en moyenne par an, au prix de 715 à 794 francs la tonne. Les plus fortes expéditions sont à destination du Japon.

La potasse et la soude caustique, tant à l'état solide qu'à l'état liquide, donnent lieu par contre à une importation annuelle de 5.000 tonnes environ venant surtout d'Allemagne; l'exportation est insignifiante.

Enfin, le chlorure de chaux, dont la Suisse a exporté 1.533 tonnes en 1904, et 201 seulement en 1908, continue à être importé mais en moins grandes quantités (1.601 tonnes en 1904, 847 en 1908) au prix de 110 fr. qui est trop bas pour permettre à cet article de supporter aisément les droits de douane établis en Suisse, comme en France et en Allemagne.

2° Les principaux produits de la seconde catégorie, obtenus dans le four électrique, soit par l'électrolyse, soit par la chaleur du courant, sont : l'aluminium, le sodium, le carbure de calcium, les produits azotés et les alliages de métaux.

L'aluminium a été produit industriellement de très bonne heure en Suisse suivant les procédés Héroult par la *Société anonyme pour l'industrie de l'aluminium*, qui possède, à la chute du Rhin, une force de 4.000 chevaux et occupe, dans son usine de Neuhausen, 220 ouvriers environ. La Société présidée par un Suisse, mais où les Allemands ont une forte majorité, s'est constituée en 1888, au capital de 16 millions de francs (dont la moitié versée) : la Société a en outre émis des obligations 4 p. 100, dont le montant est inscrit au bilan de 1908 pour 5.520.000 francs.

Dix ans après sa création, la Société fonda une seconde usine à Rheinfelden badois (5.000 chevaux), puis, en 1899, une troisième dans le pays de Salzbourg, à Lend,

(1) Voir *R. G. M. C.*, n° 145, du 1er janvier 1909, p. 31.

qui, avec une autre usine achetée dans le voisinage, à Ramis, constitue une exploitation filiale disposant de 15.000 chevaux de force.

En 1905, de nouveaux agrandissements furent décidés (1) :

Dans le Valais, à Chippis, où la Société a acquis la concession de forces considérables sur le Rhône (40.000 chevaux) et sur un de ses affluents, la Navizance (20.000 chevaux) ; cette nouvelle usine, qui n'aura coûté pas moins de 14.384.936 francs, est en exploitation partielle depuis le mois d'août dernier, mais, comme on le verra plus loin, elle est plutôt destinée à la fabrication d'autres produits que l'aluminium ;

En France, à Saint-Louis près de Marseille où fonctionne, depuis 1908, une entreprise auxiliaire pour la production de l'alumine, obtenue aux dépens de la bauxite qu'on trouve dans les montagnes de l'Estérel ;

En Silésie, à Goldschmieden, où se trouve une exploitation du même genre ouverte en 1907.

En outre, la Société a, depuis 1905, des participations dans des entreprises de fabrication d'acier électrique.

Pour donner une idée de l'importance de tous ces établissements, je reproduis ci-dessous, d'après le rapport de la Société pour l'exercice 1908, les chiffres représentant leur valeur actuelle :

Usines	Francs	Sociétés auxiliaires et participations.	Francs
	—		—
Neuhausen . .	4.800.379	Marseille . .	4.628.909
Rheinfelden . .	5.876.337	Goldschmieden	4.679.315
Lend Ramis . .	6.632.760	Aciéries . . .	1.246.522
Chippis	14.384.936		
	31.694.412		10.554.746

Les amortissements réalisés sont des deux tiers environ pour les usines (21.519.141 francs), de 80 p. 100 pour les affaires auxiliaires et de participation (8.259.764 fr.).

Jusqu'à présent, les usines de Neuhausen et de Chippis sont les seules en Suisse à produire l'aluminium, mais, depuis l'an dernier, une Société anglaise, la « British aluminium C° », fait construire à Orsières, dans le Valais, une grande fabrique de ce métal.

Pendant quelques années, la Société de Neuhausen dirigea le marché de l'aluminium. D'après les statistiques allemandes, sa production totale (y compris, depuis 1899, celle des filiales allemande et autrichienne) aurait été la suivante :

1892.	237	tonnes
1898.	800	—
1899	1.600	—
1900.	2.500	—
1902.	2.500	—
1904.	3.000	—
1906.	3.500	—
1907	4.000	—

Mais, dès 1900, la production américaine (États-Unis et Canada) atteignait 3.000 tonnes par an, pour passer à 8.000 en 1907, et celle de la France s'accroissait dans le même temps de 1.000 à 6.000 tonnes.

Quant à la production obtenue, en Suisse même, par la Société de Neuhausen, elle peut être évaluée présentement de 1.200 à 1.500 tonnes, dont une bonne part est expédiée en Allemagne et en Russie. Cette exportation a été :

En 1904, de.	694	tonnes
En 1905, de	670	—
En 1906, de	1.002	—
En 1907, de	538	—
En 1908, de	1.038	—

A l'origine, le prix de l'aluminium était très élevé. Lorsque la Société de Neuhausen commença son exploitation, il était de 59 francs le kilogramme mais, très rapidement, il s'abaissa dans de fortes proportions :

1890	19 francs
1891	10 —
1895	3 fr. 75
1900	2 fr. 50

En 1901, cinq des plus grandes sociétés de fabrication de ce produit, et à leur tête celle de Neuhausen, décidèrent de s'entendre pour enrayer cette baisse de prix, et leur syndicat (avec bureau de vente) parvint à relever celui-ci de 2 fr. 50 jusqu'à 4 et 5 francs. Cet accord permit à la Société de Neuhausen de distribuer à ses actionnaires des dividendes qui montèrent progressivement jusqu'à 26 p. 100 en 1906. Mais il eut aussi pour effet de restreindre l'emploi qui aurait pu être fait de l'aluminium, notamment à la place du cuivre, et de mécontenter la consommation, qui commença à employer, dans l'industrie automobile, un autre métal moins coûteux, le ferro-silicium. En présence de cette situation, le syndicat dut réduire le prix à 2 fr. 50 à partir du 1er janvier 1908, mais il ne put se maintenir néanmoins plus longtemps et, à la date du 1er octobre de cette même année, les sociétés coassociées ont repris leur liberté d'action (1). Le prix de l'aluminium s'est immédiatement abaissé, il est aujourd'hui de 1 fr. 60 et comme le prix de revient serait de 1 fr. 30, la marge de bénéfice est devenue très restreinte (2).

Sodium. — Après l'aluminium, il faut citer le sodium, très employé, comme on sait, dans l'industrie chimique. Ce produit, qui n'était jusqu'ici obtenu par voie électrique que dans une fabrique allemande et dans celle de Rioupéroux (Isère), a été introduit depuis peu en Suisse : la seconde usine que la Société d'électro-chimie de Paris a installée en 1907 dans ce pays, à Martigny (4.000 chevaux), s'adonne déjà à la préparation électrolytique du sodium ; il en sera également fabriqué à Monthey, dans le nouvel établissement de la Société pour l'industrie chimique de Bâle.

Carbure de calcium. — Le carbure de calcium a eu, en Suisse, comme dans beaucoup d'autres pays, des débuts très brillants. Dès 1894, la Société de Neuhausen le produisit, — concurremment avec l'aluminium, et, dans les années suivantes, huit autres fabriques de carbure de calcium, disposant d'une force totale de 22.000 chevaux, apparurent en Suisse. Le progrès de l'éclairage à l'acétylène, d'une part, et, de l'autre le prix très rémunérateur, au début, de ce produit (600 francs la tonne en 1896) avaient déterminé ce mouvement, qui bientôt cependant aboutit à une crise de surproduction. En 1900, les fabriques suisses ne livraient pas moins de 8.000 tonnes, dont 4.500 seulement purent être exportées (en Allemagne et en France) au prix sensiblement réduit de 350 francs, et comme la consommation intérieure ne dépassait guère 900 tonnes, les stocks

(1) Ils ont motivé l'élévation du capital social à 26 millions de francs (dont la moitié versée).

(1) La dissolution du syndicat serait due, d'après les Allemands et les Suisses, à la multiplication des usines de l'aluminium dans ces dernières années, notamment en France, où une importante entreprise ne faisait d'ailleurs pas partie du cartel.

(2) Cependant, la Société de Neuhausen a encore pu distribuer à ses actionnaires, pour l'exercice 1908, un dividende de 18 p. 100 (20 p. 100 en 1907).

s'accumulaient. Quatre entreprises suisses durent cesser leur fabrication. Aussi, cette année même, se constitua en France un syndicat international des usines de carbure auquel adhérèrent les fabricants suisses, afin d'empêcher les cours de se rapprocher de trop près du prix de revient (157 francs environ).

Cette entente, et l'assainissement du marché qui en résulta, furent très favorables à la Suisse, ainsi que le montre le tableau de son exportation :

	Quantités en quintaux	Valeurs en francs	Prix moyen du quintal Francs
	—	—	—
1901. .	42.865	1.287.433	30.03
1902. .	55.844	1.718.055	30.77
1903. .	67.908	1.974.768	29.08
1904. . .	85.477	2.125.102	24.86
1905	107.743	2.779.108	25.79
1906.	144.384	3.746.631	25.95
1907. . .	160.640	4.170.942	25.96
1908. . .	177.599	4.452.944	25.07

Cette exportation est dirigée presque tout entière vers l'Allemagne, où il pénètre en franchise, par suite des traités de commerce conclus par la Suisse avec cette puissance.

Depuis l'an dernier, le syndicat du carbure s'est dissous et les prix sont tombés dernièrement un peu au-dessous de 20 francs le quintal, mais dans les milieux intéressés on espère arriver bientôt à un nouvel accord (1).

Actuellement on compte, en Suisse, dix fabriques de ce produit ; elles appartiennent aux sept maisons suivantes :

La *Société pour l'industrie de l'aluminium*, à Neuhausen.

Les *Usines électriques de Louza*, affaire fondée en 1897, au capital de 2.400.000 francs, porté depuis à 12 millions de francs. La Société, qui a ses bureaux à Genève, a construit ou racheté trois usines : à Gampel, dans le Valais (7.500 chevaux), à Thusis dans les Grisons (6.000 chevaux) et à Chèvres, près de Genève (11.000 chevaux). Elle est en outre largement intéressée dans les affaires de la *Société niçoise d'électro-chimie*, usine à Plan-du-Var, et finit en ce moment d'aménager en Suisse, à Viège, une quatrième entreprise, qui pourra travailler dès cette année avec 11.000 chevaux, et plus tard avec 25 ou 30.000. C'est, avec la Société de Neuhausen, la plus importante des affaires électro-chimiques de Suisse : elle n'a donné cependant jusqu'ici qu'un modeste dividende à ses actionnaires (5 p. 100 maximum).

L'*Association générale pour la fabrication du carbure de calcium*, société coopérative ayant son siège et sa fabrication à Gurtnellen (Canton d'Uri), où elle dispose de 5.000 chevaux.

La *Société franco-suisse d'électro-chimie*, siège social à Lyon ; capital-actions, 1 million de francs, avec deux établissements près de Genève, à Satigny et Vernier.

La *Société pour l'industrie électro-chimique*, de Turgi, déjà mentionnée dans la première partie de cette note.

P. et H. Spörry, à Flums (Saint-Gall), qui possèdent une force de 2.500 chevaux.

Gregor Stœchelin, de Bâle, à Vernayaz (Valais), entreprise récente (3.000 chevaux).

(1) La production mondiale annuelle du carbure de calcium a été récemment évaluée à 180.000 tonnes, dont la moitié pour la Norvège seule : la part de la Suisse serait de 20 à 25.000 tonnes.

Cyanamide. — Le carbure de calcium n'est pas employé seulement pour la production de l'acétylène : vers 1903, MM. Caro et Franck découvrirent un procédé qui permet, en faisant réagir l'azote de l'air sur le carbure de calcium pulvérisé, d'obtenir un produit dénommé cyanamide (en allemand Kalkstickstoff), qui sert d'engrais. La fabrication de ce produit avait donné une nouvelle impulsion à l'industrie du carbure de calcium, comme en témoignent les chiffres de l'exportation suisse ; mais, aujourd'hui, l'efficacité de cet engrais artificiel est contestée, et il a en outre à lutter depuis quelque temps avec les produits obtenus par l'effluve électrique, dont il sera question plus loin.

La cyanamide est fabriquée, en Suisse, par la Société de la Louza et par la Société suisse des produits azotés constituée, en 1905, à Genève, au capital de 700.000 fr., qui a une usine en exploitation à Martigny.

Ferro-silicium. Ferro-chrome. etc. — Les produits électro-métallurgiques, obtenus depuis 1900 par divers procédés, dans le four électrique : ferro-silicium, ferro-chrome, acier, etc., ont fait de bonne heure l'objet d'intéressants essais à Neuhausen, de la part de M. Héroult. Ces alliages de métaux sont actuellement fabriqués, en Suisse, à Gurtnellen et à Vernayaz, dans les usines de carbure déjà mentionnées, et en outre dans celles de la *Société anonyme électro-métallurgique*, procédés Paul Girod, à Courtepin et à Montbovon dans le canton de Fribourg (5.000 chevaux). Cette Société, qui a été fondée à Neufchâtel en 1903 au capital de 1.800.000 francs, élevé successivement à 5 millions de francs et, en 1908, à 10 millions de francs, a son principal établissement en France, à Ugine (Savoie), où elle disposerait d'une force totale de 52.000 chevaux. Une autre Société, dénommée *Gotthardwerke*, créée en 1908 sous les auspices de la maison de constructions électriques Brown, Boven de Baden (Argovie) et de la Süddeutsche Diskonto Gesellschaft, au capital de 800.000 francs, est en train de faire construire à Bodio, dans le Tessin, une usine, où elle utilisera 10.000 chevaux pour la préparation de produits électro-métallurgiques, notamment de ferro-silicium.

L'exportation de ces alliages métalliques atteint les chiffres suivants :

	Quantités en quintaux	Valeurs Francs
	—	—
1906	18.866	805.454
1907	22.415	907.071
1908	21.058	764.459

La Suisse, qui ne possède presque pas de minerais de fer dans son sous-sol, ne paraît cependant pas destinée à devenir un pays important dans cette branche de l'électro-métallurgie.

Composés nitrés. — La synthèse des dérivés nitrés avec l'oxygène et l'azote de l'air, au moyen de l'effluve électrique, qui a été réalisée pratiquement par les dispositifs de MM. Birkeland et Eyde, a permis, comme on le sait, depuis deux ou trois ans, d'utiliser largement l'azote. On est arrivé, en faisant traverser l'air, préalablement enrichi d'oxygène, par de puissantes décharges électriques, à obtenir des composés nitrés. Cette découverte, qui est d'une haute importance surtout pour la fabrication des engrais, et qui permettra peut-être à l'Europe de se passer un jour des salpêtres du Chili, lorsque ces gisements seront épuisés, a motivé en Suisse la création de trois Sociétés :

La *Société internationale de Nitride* (*Internationale Nitrid Gesellschaft*), constituée en 1907, à Zurich, avec un élément allemand (MM. Moog de Mulheim), au capital de 500.000 francs. Elle avait, à Madulein, dans

les Grisons, une petite fabrique d'essai pour la production de l'acide nitrique, d'après le brevet Serpek, mais elle vient de l'abandonner pour continuer son exploitation à Niedermorschwiller, près de Mulhouse, où elle sera mieux placée qu'en Suisse.

L'*Azote*, société anonyme, formée à Genève en 1907, au capital de 2 millions de francs, par des personnalités en majeure partie allemandes, qui a pour but « la fabrication et l'exploitation de produits chimiques et électro-chimiques, et notamment la fixation et l'utilisation de l'azote sous toutes ses formes, la fabrication et l'exploitation des engrais à base d'azote, etc. ». Jusqu'à présent, c'est une société d'études dirigée, au point de vue scientifique, par le professeur Guye, elle n'a pas encore de fabrication industrielle.

La *Société de l'Acide nitrique* (Comité d'initiative pour la fabrication de produits nitriques), à Fribourg, où elle possède un grand laboratoire. Propriétaire des brevets de M. Moscicki pour la nitrification de l'air, elle les a cédés à la Société de Neuhausen, qui va les exploiter dans son usine de Chippis.

On doute généralement que la Suisse puisse concourir pour l'acide nitrique et les nitrates avec d'autres pays, comme la Norvège, où les chutes d'eau sont plus abondantes et d'un aménagement moins coûteux. Pour une utilisation rémunératrice de l'azote, il faut des forces colossales et facilement exploitables, telles qu'on n'en trouve guère que dans les pays scandinaves (1).

Au demeurant, l'industrie électro-chimique en Suisse compte vingt-deux établissements — dont six sont des filiales étrangères — en exploitation ou en voie de construction, qui disposent au total de 100.000 chevaux environ. Ils fabriquent surtout aujourd'hui, comme on l'a vu, le carbure de calcium, l'aluminium et les chlorates.

En 1908, ces trois produits ont donné lieu à une exportation totale de 7.729.000 francs, ainsi répartie :

Carbure	4.452.000 francs
Aluminium	1.925.000 —
Chlorate.	1.352.000 —

La situation actuelle de cette industrie est peu favorable à cause de la baisse des prix, résultat d'une concurrence mondiale, que les syndicats du carbure et de l'aluminium ne modèrent plus depuis l'an dernier, mais on espère que de nouvelles ententes amélioreront prochainement cette situation.

Quant aux produits les plus récemment obtenus par voie électrique : alliage de métaux et acide nitrique, ils ne semblent pas destinés, pour les causes sus-indiquées, à un grand avenir en Suisse ; il en serait autrement pour les matières colorantes employant le chlore, qui, aux prix rémunérateurs aujourd'hui pratiqués, pourraient constituer dans ce pays, riche en chlorure de sodium, une nouvelle industrie aussi prospère que celle des couleurs d'aniline, concentrée depuis longtemps à Bâle et qui est parvenue à se maintenir malgré la concurrence des puissantes fabriques allemandes. (Rapport du Consul de France à Bâle.)

L'INDUSTRIE CHIMIQUE AU JAPON

Malgré les progrès faits par les fabricants de produits chimiques au Japon, il y a encore une demande très importante pour de nombreux produits chimiques. Durant l'année écoulée les importations de soude caustique se sont chiffrées par 1.187.076 yen, celles de carbonate de soude par 818.961 yen et celles de bicarbonate de soude par 245.707 yen (2).

L'acide acétique mérite une mention spéciale, car il doit continuer à bien se vendre ici; la demande est principalement pour la qualité 96 p. 100, et tout ce qui ne peut subir victorieusement l'essai du Laboratoire officiel doit être écarté, car on ne pourrait vendre, dans ce cas, qu'à très bas prix et difficilement.

Il y a quelque temps, une Compagnie s'est créée pour la fabrication de l'acide acétique et l'on pensait pouvoir produire 3.000 touries par mois ; ce total n'a pas été atteint : actuellement on procède à de nouvelles installations, pour arriver à produire cette quantité.

Les droits sur l'acide acétique ont été élevés récemment d'environ 11 à 16 shillings par quintal anglais ; mais d'un autre côté il y a eu une réduction considérable dans les droits d'importation de l'acétate de chaux, ceci pour favoriser l'industrie nationale de l'acide acétique.

Il y a au Japon un commerce considérable de chlorate, cyanure et bichromate de potasse; de même la consommation du phosphore, de l'acide salicylique, de l'acide phénique, du sous-nitrate de bismuth devient très importante et nos producteurs français peuvent trouver là d'excellents débouchés.

Les principales maisons étrangères de Kobé qui font le commerce des produits chimiques sont: The American Trading C°, C. Illies et C°, Carl Rhodes et C°, Paul Schramm et C°, M. Raspe et C°, C. Weinberger et C°, The China and Japan Trading C°, Grösser et C°, A. Cestman et C°, Otto Reimers et C°, Simon Evers et C°. Il y a aussi un grand nombre de maisons nationales qui s'occupent de ce commerce (*Communication de* M. A. Defavrie, *Conseiller du Commerce extérieur de la France*).

NOUVELLES COULEURS

Azo orangé NA. — Azo rose NA.

(*Farbw. v. Meister, Lucius & Brüning.*)
(*Ech.* n°s 84, 85 et 86.)

Ce sont des bases aromatiques aminées, se diazotant sans glace et formant, sur la fibre, avec le β-naphtol des colorants azoïques, insolubles, solides et vifs allant de l'orangé au rouge. L'emploi peut se faire par impression directe, par réserve ou rongeage, ou encore pour colorer certains rongeants ou réserves.

Les solutions diazoïques des deux produits sont stables, et, en solution acide, elles se conservent longtemps ; les procédés d'application sont les mêmes.

Impression directe. — La solution diazoïque mère se prépare avec :

(1) L'usine que la Badische Anilin und Soda-Fabrik de Ludwigshafen fait construire, en Norvége, de concert avec un groupe franco-norvégien, disposera d'une force de 120.000 chevaux.

(2) Le yen vaut 2 fr. 58 environ.

Azo orangé NA ou *Azo rose NA* . .	19 c. c.
Acide chlorhydrique à 22° B	30 c. c.
Eau de pluie	400 c. c.
On ajoute peu à peu	
Nitrite de sodium à 290 gr. par litre .	26 c. c.
	475 c. c.

La préparation, en β-naphtol, se fait avec :

β-naphtol	15 gr.
Soude à 40° B	12 c. c.
Savon para P. N	20 gr.
Eau pour faire	1 litre.

Couleur. — On coupe le β-naphtol au 5e, c'est-à-dire, on ajoute 4 litres d'eau à la préparation précédente. Pour la couleur on prend :

	Rose.	Rouge.
Adragante 60 p. 1000	500 gr.	500 gr.
Acide acétique	30 c. c.	»
Solution diazoïque	95 c. c.	475 gr.
Acétate de soude cristallisé. .	5 gr.	25 gr.
Eau pour faire	1 kilogr.	1 kilogr.

Enlevages blancs et colorés sur azo rose et azo orange. — Le tissu, foulardé dans la solution normale de β-naphtol indiquée ci-dessus, est séché et développé dans le bain suivant :

Solution diazoïque	475 gr.
Eau	500 gr.
Acétate de soude	25 gr.

Ensuite on imprime les rongeants blancs et colorés :

Rongeant.	Blanc.	Noir.
Hydrosulfite N-F (1) . . .	225 gr.	100 gr.
Eau	205 gr.	100 gr.
Epaississant	500 gr. (1)	550 gr. (2).
Anthraquinone pâte . . .	30 gr.	»
Soude caustique à 40° B . .	40 gr.	50 gr.
Noir thiogène M. D . . .		100 gr.
Kaolin (1)		50 gr.

On vaporise cinq minutes, rince et savonne :

Epaississant

(1)		(2)	
British gum .	100 gr.	Amidon de blé .	22 gr. 5
Soude à 40° B.	900 gr.	Eau	60 c. c.
		Adragante 60 p. 1.000 . . .	210 gr.

Azo-rose et azo-orangé comme rongeants, sur indigo. — Le tissu, teint en indigo, est foulardé dans la préparation suivante :

β-naphtol	25 gr.
Soude à 40° B	28 c. c.
Savon para P. N	20 gr.
Eau.	500 gr.
Emetique	3 gr.
Glycérine	10 gr.
Eau pour faire	1 litre.

Puis on imprime les rongeants, sèche et vaporise quatre minutes au Mather-Platt.

Rongeants.	Orangé ou Rouge.	Blanc.
Farine de blé . . .	115 gr.	130 gr.
Eau	280 c. c.	335 gr.
Chlorate de soude .	255 gr.	255 gr.

Faire bouillir, refroidir, puis ajouter :

Chlorate d'alumine 25° B	42 gr.	42 gr.
Prussiate rouge . .	23 gr.	23 gr.
Eau	80 gr.	80 gr.

Après refroidissement :

Solution diazoïque.	150 gr.	»
Acétate de soude. .	25 gr.	»
Ac. tartrique en poudre.	30 gr.	150 gr.
	1 kilogr.	1 kilogr.

Solution diazoïque :

Azo rose ou *azo orangé*	16 gr. 8
Ac. chlorhydrique 22°B.	30 c. c.
Eau.	30 c. c.
	Broyer ensemble.

Ajouter peu à peu :

Eau.	50 c. c.
Nitrite de sodium 290 gr. par litre. . .	26 c. c.
	150 c. c.

Après vaporisage, les pièces sont passées dix minutes à 60° C., dans un bain de silicate de soude à 10 grammes par litre, on rince à fond et savonne.

Bleu a l'acétine R poudre et en solution. (*Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.*)

(*Ech.* n° 87.)

Le *bleu à l'acétine R* est une induline d'un pouvoir colorant plus intense que les marques anciennes : *induline pour impression R poudre* et *acétinduline R solution*. De plus, le *bleu à l'acétine R* est plus soluble que l'*induline pour impression R poudre*.

Procédé d'impression	Bleu R poudre.	Bleu R solution.
Colorant	20 gr.	100 gr.
Acétine.	80 gr.	»
Epaississant acide d'amidon . . .	400 gr.	600 gr.
Adragante . . .	200 gr.	»
Acide tartrique .	4 gr.	4 gr.
Acide acétique 6°B	60 gr.	60 gr.
Tan. acétique (1) .	80 gr.	80 gr.
Eau pour faire . .	1 kilogr.	1 kilogr.

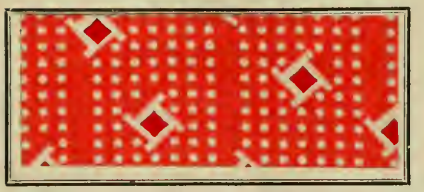
La couleur peut être nuancée avec du *bleu méthylène* ou de l'*héliotrope méthylène*.

Pour éviter le rappliquage, on vaporise une minute au Mather-Platt et ensuite une heure sans pression. On passe en émétique, rince, savonne dix minutes, à 60° C., avec 2 grammes savon de Marseille par litre d'eau.

Bleu d'alizarine direct B, EB, E2B, E3B°. — Vert d'alizarine direct G. — Violet d'alizarine direct R.
(*Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.*)

(*Ech.* n°s 88 et 91.)

L'intérêt de ces diverses couleurs d'alizarine est qu'elles s'appliquent, sur laine, comme les colorants acides ordinaires, et que leurs nuances sont pures et très solides à la lumière. En outre, leur résis-



N° 84. — **Azo rose NA** [*M.*].

N° 85. — **Azo orange NA** [*M.*].

N° 86. — **Indigo MLB rongé avec Azo rose NA** [*M.*].

N° 87. — **Bleu R à l'acétine** [*M.*].

N° 88. — **Bleu d'alizarine direct B** (2 0/0) [*M.*].

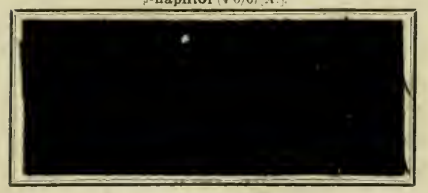
N° 89. — **Bleu d'alizarine direct E3Bo** (4 0/0) [*M.*].

N° 90. — **Bleu d'alizarine direct EB** (2 0/0) [*M.*].

N° 91. — **Bleu d'alizarine direct E3B** [*M.*].

N° 92. — **Bleu naphtogène B** diazoté et copulé avec **β-naphtol** (4 0/0) [*A.*].

N° 93. — **Corinthe oméga au chrome B** (4 0/0) [*S.*].



N° 94. — **Noir crésol 6 B** [*O.*].

N° 95. — **Noir cresol 2 B** [*O.*].

tance aux alcalis, à la sueur, au frottement, etc., est très satisfaisante.

La nuance du *bleu E3B)* est plus verdâtre que celle du *bleu EB*, et un peu moins résistante à la lumière; le *bleu E3B* est seulement une marque plus concentrée que le *E3Bo*.

La teinture se fait sur bain de sulfate de soude (10 p. 100) avec 4 p. 100 d'acide sulfurique. Pour le *bleu B*, il est bon de commencer à teindre en remplaçant l'acide sulfurique, par 3 p. 100 d'acide acétique, en entrant à 40-50° C.

Pour épuiser le bain, on ajoutera, après une heure d'ébullition, encore 3 p. 100 d'acide acétique ou 1 à 2 p. 100 d'acide sulfurique. Si le tissu est difficile à unir, on commencera à teindre en présence d'acétate d'ammoniaque et on terminera sur acide acétique. Cette précaution est surtout utile pour le *vert G*. Avec marchandise facile à pénétrer, on pourra teindre le *bleu B* en présence d'acide sulfurique. Si on chrome les teintures, le *bleu EB* devient gris bleu, le *bleu B* ne change pas, le *vert d'alizarine direct b* non plus, mais le *violet R* se transforme en bleu verdâtre.

Le *bleu EB*, le *bleu B* et le *vert G* sont intéressants en impression directe et en impression vigoureux.

Tous les colorants d'alizarine directs réservent les effets de coton, même en nuances foncées.

Au lavage, le *bleu B* teinte modérément; les autres colorants se comportent comme les colorants acides en général.

Bleu naphtogène B.
(*Act.-Gesell. für Anilin-fabrik.*)

(*Ech.* n° 92.)

Cette marque de bleu fait suite aux anciennes *2 R et 6 R*. Par diazotation sur la fibre et développement au β-naphtol, il fournit des nuances bleu indigo, solides au lavage et à la lumière et se laissant ronger.

Le *bleu naphtogène B* est un peu moins soluble que les autres marques et l'on doit employer de l'eau douce pour la dissolution et la teinture. Le coton, le lin, etc., se teignent en bain bouillant, avec addition de 20 p. 100 de sulfate de soude calciné (ou de sel marin) et de 1 p. 100 carbonate de soude; les bains s'épuisent presque complètement.

On peut se servir, sans inconvénient, de barques et appareils en cuivre; ceux en fer ternissent légèrement la nuance.

Les teintures directes, de nuance bleu-terne, n'offrent pas d'intérêt, il faut les diazoter et les développer au β-naphtol. Pour cela, après rinçage, on passe à froid, dans un bain contenant, pour 10 kilogrammes de coton :

Nitrite de soude.	300 gr.
Acide sulfurique 66° B.	600 gr.

On manipule le coton un quart d'heure ou une demi-heure dans ce bain, lave et développe dans un bain froid contenant pour 10 kilogrammes de coton :

β-naphtol.	100 gr.
Dissous dans soude caustique 40° B. . .	100 gr.

On y manipule le coton un quart d'heure ou une demi-heure, puis le lave, savonne si l'on veut et fait sécher.

Les développateurs autres que le naphtol n'offrent pas d'intérêt.

Corinthe oméga au chrome B
(*Sandoz*).

(*Éch. n°* 93.)

Voir *R. G. M. C.*, n° 150, 1er juin, p. 159.

Écarlate solide dianile GS, RS, 4 BS et 6 BS
(*Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.*)

(*Éch.* nos 97 à 100.)

Ces colorants substantifs pour fibres végétales ont l'avantage d'être solides au lavage et aux acides. L'acide acétique concentré est sans action et les acides minéraux modifient peu la nuance. Leur solubilité permet de les employer dans les appareils à circulation.

La teinture se fait, comme d'habitude, au bouillon, sur bain de sulfate de soude (10 à 15 p. 100) et de carbonate de soude (1.5 à 2 p. 100). En bain courant, on ajoute 0,5 p. 100 de carbonate de soude. Le sel n'est pas à recommander, les plus belles teintures sont obtenues sans sel.

Bleu thiogène nouveau J L
(*Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.*)

(*Éch.* n° 102.)

Les propriétés de ce colorant sont intermédiaires entre celles des colorants soufrés et celles des colorants substantifs, par exemple, s'ils résistent aussi bien à la lumière que les *bleus thiogène*, ils sont moins solides au foulon et au lavage tout en étant supérieurs, sous ce rapport, aux meilleurs substantifs. La solubilité et l'unisson égalent ceux de ces derniers colorants.

La teinture s'effectue sur bain de sulfure de sodium, de carbonate de soude et de sel, à froid, à tiède ou au bouillon.

Après teinture, on exprime et rince à fond, l'aérage ou tout autre traitement oxydant est supprimé.

Au savon, à 50° C., et au foulon, à froid, la couleur tient; au bouillon, elle est démontée en partie; il faudra tenir compte de ce fait pour les articles devant résister au bouillon alcalin ou encore au chlore, qui attaque facilement le *bleu thiogène nouveau*.

Noir crésol 2 B et 6 B.
(*Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, werk Oehler.*)

(*Éch.* nos 94 et 95.)

Ce sont des colorants pour laine; on teint avec :

7 p. 100 *noir crésol 6B* ;
10 p. 100 sulfate de soude ;
4 p. 100 acide sulfurique (à ajouter en deux fois).

On entre au bouillon, que l'on maintient une heure.

La solidité des teintes au repassage, très bonne au soufre et à l'eau, est bonne au savon et au foulon, aux alcalis, aux acides et au décatissage, et excellente à la lumière. Les fils de soie sont teints sensiblement, mais les fils et bordures coton restent entièrement blancs.

Le *noir crésol 6 B* a les mêmes qualités que le *noir 2 B* ; seule, la nuance est plus bleuâtre.

NOIR THIOGÈNE MA EXTRA FORT, — BB EXTRA FORT ET BR EXTRA FORT.
(*Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.*)

(*Éch.* n°s 103 et 105.)

Ces produits se distinguent des marques correspondantes de *noir thiogène liquide* et *concentré* par leur plus grand rendement. Pour la nuance et les propriétés, ils sont très semblables aux *noirs thiogène liquides*.

Les *noirs thiogène MA extra fort, BB extra fort et BR extra fort* donnent un noir franc très corsé, nullement inférieur à celui obtenu avec les *noirs thiogène liquides*. Seuls ou mélangés entre eux, ils permettent d'obtenir toutes les nuances courantes du noir.

Ils sont très solubles et se prêtent à tous les modes de teinture employés pour les fibres végétales, comme la teinture sur appareils à circulation et la teinture en bain mousseux.

BRUN D'ALIZARINE A L'ACIDE RR.
(*Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.*)

(*Éch.* n° 105.)

Ce produit se distingue des anciennes marques de *brun d'alizarine à l'acide B et BB* par sa nuance plus vive et plus rougeâtre et par son plus grand rendement. Il est aussi solide que les anciennes marques.

Le *brun d'alizarine à l'acide RR* peut être teint en un bain, avec développement subséquent au bichromate ou en deux bains, c'est-à-dire avec mordançage préalable. Les bains sont bien épuisés. Les teintures sont solides au frottement, à la lumière, aux alcalis et au foulon, et elles résistent parfaitement à l'épaillage, par les procédés chimiques et au décatissage humide.

Procédé de teinture — Le *brun d'alizarine à l'acide RR* est très soluble et peut donc tout aussi bien servir pour la teinture sur appareils à circulation que sur barques ou sur bacs à tourniquet. On teint de préférence dans du bois ; avec des appareils en cuivre, il faut ajouter au bain 150 grammes de sulfocyanure d'ammoniaque par 1.000 litres.

Pour la teinture en un bain, on commence à teindre à 50-60° C., en présence de 10 p. 100 de sulfate de soude et de 3-5 p. 100 d'acide acétique, on porte au bouillon en une demie à trois quarts d'heure et on fait bouillir en une demi-heure. Ensuite, on ajoute 2 p. 100 d'acide sulfurique pour épuiser le bain et on fait encore bouillir une demie à trois quarts d'heure. Enfin, on ajoute 1,5-2,5 p. 100 de bichromate et on fait bouillir une demie à trois quarts d'heure pour développer la couleur.

Sur appareils à circulation, on réduit les additions en rapport avec le volume plus réduit du bain.

Sur mordant de chrome, le *brun d'alizarine à l'acide RR* se teint de la façon usuelle en présence d'acide acétique. Pour obtenir le maximum de solidité au foulon, on peut ajouter 0,25-0,5 p. 100 de bichromate au bain épuisé, une demi-heure avant la fin de la teinture. Les teintures obtenues sur mordant sont plus jaunâtres et un peu plus vives que celles développées au chrome.

Les bains de *brun d'alizarine à l'acide RR* s'épuisent bien et l'unisson est bon. Les teintures sont solides au frottement et celles faites sur pièces ne doivent généralement pas être terrées.

TEINTURE DES CHAPEAUX EN DRAP DE LAINE

Les chapeaux sont laissés, pendant une douzaine d'heures, dans de l'eau chauffée à 60-70° C., puis on les entre dans le bain de teinture, que l'on chauffe lentement à l'ébullition.

Cette ébullition est maintenue jusqu'à ce que les chapeaux soient bien pénétrés. On ajoute alors, à plusieurs reprises, de l'acide sulfurique 1,5 à 2,5 p. 100 et fait encore bouillir 30 à 40 minutes.

Les cloches teintes sont rincées sans autre traitement.

Quant au bain de teinture, on le monte avec 30 p. 100 sulfate de soude et 2 p. 100 acide acétique. Les colorants employés sont un jaune, un orangé, un rouge et un bleu.

L'échantillon n° 96 a été teint avec :

Flavazine L.	2	p. 100
Orangé G	9,25	—
Chromotrope RR.	0,3	—
Bleu d'alizarine direct EB .	1	—

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Comité de chimie.

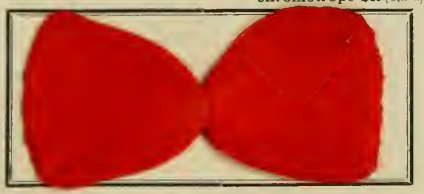
MULHOUSE. — *Séance du 5 mai 1909.*

La séance est ouverte à 5 heures trois quarts.

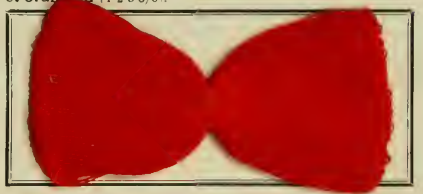
Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Emilio Nœlting, Th. Baumann, Eug. Wild, Edm. Bourcart, J. Demant, H. Schmid, Ch. Weiss, H. Grosheintz, G. Jæglé, Aug. Thierry-Mieg, Jos. Dépierre, Fél. Binder, Ferd. Oswald ; total, 14 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

N° 96. — Chapeau en drap, teint avec bleu d'alizarine direct EB (1 0/0), flavazine L (2 0/0), chromotrope 2R (0,3 0/0 et orange G (1-2 5 0/0).



N° 97. — Ecarlate dianile solide GS (3,5 0/0) [M.].



N° 98. — Ecarlate dianile solide RS (3.5 0/0) [M.].

N° 99. — Ecarlate dianile solide 4 BS (3.50 0/0) [M.]

N° 100. — Ecarlate dianile solide 6 BS (3,5 0/0) [M.].

N° 101. — Indigo MLB, 4 B à 20 0/0 (8 0/0 [M.].

N° 102. — Bleu thiogène nouveau JL [M.

N° 103. — Noir thiogène BB extra fort (3 0/0) [M.

N° 104. — Noir thiogène BR extra fort (8 0/0 [M.

N° 105. — Brun d'alizarine à l'acide RR [M.].

N° 106. — Khaki thiogène N conc [M].

1. *Revision du programme des prix :*

Prix 17. — Le dernier passage : « Les études d'Horace Kœchlin....» est supprimé et remplacé par :

« Il existe des travaux sur ce sujet, entre autres ceux de MM. Horace Kœchlin (procès-verbaux du comité, t. LII, p. 52, et LXIX, p. 90), M. Prud'homme (t. LX, p. 110, et LXI, p. 32), Alb. Scheurer (t. LXXVIII, p. 14). »

Prix 19. — Supprimé et remplacé par le suivant :

Médaille d'honneur pour un procédé permettant de fixer les couleurs au tannin par simple vaporisage, sans avoir recours au passage en émétique, tout en leur conférant la solidité qu'elles possèdent après ce passage.

La solution du problème est liée, soit à la découverte d'un nouveau procédé de fixation, soit à celle d'une réaction permettant au mélange de tannin, de sel d'antimoine et de colorant basique de ne se précipiter sous forme de laque que sous l'action du vaporisage.

Prix 28. — Supprimé.

Prix 31. — L'énoncé de ce prix est modifié comme suit :

Médaille d'honneur pour un moyen de faire résister au savon bouillant, ainsi qu'à l'action prolongée de l'eau, les colorants immédiats qui n'offrent pas ces caractères de résistance.

(Prix à numéroter à nouveau.) Médaille d'honneur pour un procédé permettant de fixer sur coton les couleurs dont l'application n'a pu être réalisée jusqu'à présent que sur laine et sur soie. Ces couleurs devront résister à un passage de dix minutes en eau bouillante contenant 2 grammes de savon par litre et offrir, à la lumière, une solidité égale à celle du bleu indigo moyen.

Prix 43. — Mettre A devant l'énoncé et B devant un énoncé tout pareil, mais en remplaçant le mot *au large* par *en boyaux*.

On créera de cette façon deux prix identiques s'appliquant, l'un au blanchiment au large, l'autre au blanchiment en boyaux.

Nouveau prix proposé par M. Félix Binder : Enlevage sur indigo cuvé.

Médaille suivant l'importance du travail pour un perfectionnement apporté dans la fabrication de l'article enlevage sur bleu d'indigo teint sur coton. Ce prix vise spécialement une gamme de couleurs vives et transparentes, fixées sans le concours de l'albumine et atteignant un degré de solidité à la lumière et au savon égal à celui du fond. Le rongeant ne devra pas former d'oxycellulose.

2. *Chemie der natürlichen Farbstoffe.* — M. le docteur H. Rupe fait hommage à la Société industrielle de l'ouvrage qu'il vient de publier sur ce sujet.

Le comité de chimie adresse ses remerciements à l'auteur.

3. Un exemplaire de la traduction française de l'ouvrage de M. Massot : *Kurze Anleitung zur Appretur-Analyse*, est offert à la Société par le traducteur, M. G. Hinard.

Le comité lui adresse ses remerciements.

4. Le secrétaire rappelle au comité que les conférences du docteur Henri Pottevin, sur les récents progrès de la microbiologie, avec expériences et projections, auront lieu dans la salle ordinaire des séances, le lundi 17 mai, de 5 à 7 heures, et le mercredi 19 mai, de 6 à 7 heures, à la suite de la séance mensuelle qui, pour la circonstance, sera avancée d'une semaine.

La séance est levée à 7 heures.

REVUE DES JOURNAUX

ANALYSE

ORTHOTOLUIDINE (Dosage de petites quantités d'impuretés dans l') et l'orthonitrotoluène, par M. **A. HOLLEMAN** (*R. trad. chim. Pays-Bas*, 1908, p. 458).

Le corps étranger qui se rencontre couramment dans l'o-toluidine est la *p*-toluidine, dont on évalue la teneur en transformant l'échantillon en son dérivé acétylé et en prenant le point de solidification. Le tableau suivant renferme les points de solidification de mélanges en quantités connues des dérivés acétylés des *o* et *p*-toluidines.

p-toluidine en p. 100.	Points de solidification.
0	109°,15
1,12	108°,15
2,42	107°,75
9,58	103°,20
13,60	100°,80

On prend 42 gr. 8 de la toluidine à essayer et on les ajoute peu à peu à une solution de 25 gr. 2 d'acide oxalique, dissous dans un litre d'eau chaude.

On refroidit à 0°, réunit les cristaux sur un filtre, et les lave une fois avec un peu d'eau. On régénère la toluidine des cristaux et du filtrat en y ajoutant de la soude caustique et en distillant dans un courant de vapeur d'eau. Après avoir séparé la partie huileuse, le liquide aqueux doit être extrait deux fois à l'éther, pour éviter toutes pertes.

Les deux portions de toluidine sont converties en dérivé acétylé, en employant, par gramme de toluidine, 2 centimètres cubes d'acide acétique glacial et 1 centimètre cube d'anhydride, évaporant au bain-marie et distillant dans le vide. On détermine le point de solidification des deux portions et la teneur en *p*-toluidine se déduit du tableau ci-dessus.

Si la proportion de *p*-toluidine dépasse 1 à 2 p. 100, on peut convertir directement le produit en dérivé acétylé, sans passer par l'oxalate. La présence du *p*-nitrotoluène dans l'*o*-nitrotoluène se fait de la même manière, après avoir réduit le dérivé nitré en toluidine par le fer et l'acide chlorhydrique.

R.

PRODUITS CHIMIQUES

COLOPHANE (Réaction colorée de la), par M. **P. FOERSTER** (*Ann. Chim. Anal.*, 1909, p. 14).

Le réactif d'Halphen, pour déceler des traces d'huile de résine dans l'huile minérale, peut servir aussi à mettre en évidence des traces de colophane.

Il se compose de deux parties : 1° solution de 1 partie de phénol en volume dans 2 parties de tétrachlorure de carbone ; 2° solution de 1 partie de brome dans 4 parties de tétrachlorure de carbone.

On pulvérise un peu de colophane et on la traite par 2 centimètres cubes de la première solution. On verse le tout dans la seconde solution et il se produit une coloration bleu vif, qui vire ensuite au violet, aux points

ou les vapeurs de brome sont rencontrées. La différence avec la réaction fournie par l'huile de résine est que dans ce cas la coloration est violette.

Pour appliquer cette réaction à des corps renfermant de la colophane, il faut au préalable séparer celle-ci. Dans le cas du savon, on en dissout un peut échantillon dans de l'alcool à 50 p. 100. La solution est traitée par le chlorure de calcium et filtrée : le filtrat est légèrement acidifié et évaporé et le résidu est traité par le réactif. Pour déceler la gomme laque, on pulvérise 2 grammes de la substance avec du sable ; la poudre est agitée 5 à 10 minutes avec 10 à 15 centimètres cubes d'éther, puis on filtre, évapore et traite le résidu par le réactif.

Pour la résine de jalap, on en traite 0 gr. 2 à 0 gr. 5 avec quelques centimètres cubes d'essence de pétrole, filtre, évapore et traite par le réactif. Si la résine de jalap renferme 1 à 2 p. 100 de colophane, il se forme une coloration bleue spéciale. Pour déceler des traces de résine de gaïac, on dissout un peu de la résine de jalap dans quelques gouttes d'acide acétique, ou mieux d'anhydride acétique, et la solution est soumise à l'action des vapeurs de brome de la deuxième partie du réactif d'Halphen. S'il y a de la résine de gaïac, il se produit une coloration bleu vif, qu'un excès de brome fait virer au vert.

P.

CHLORURE DE CHAUX cristallisé, par MM. K. ORTON et W. JONES (*Chem. Soc. Proc.*, 1909, p. 74).

Les auteurs ont obtenu un composé hydraté basique de chlorure de calcium et d'hypochlorite de calcium, qui se sépare, en refroidissant, des solutions de chlorure de chaux, moyennement concentrées (deux molécules au litre environ). Ce corps se présente sous la forme de grands cristaux prismatiques, dont les propriétés ressemblent exactement à celles du chlorure de chaux. Si l'on part des solutions très concentrées (environ 4 molécules au litre environ), un hypochlorite de calcium hydraté se sépare à des températures peu élevées.

P.

GÉLATINE (Combinaisons de la et du tannin, par M. J. WOOD (*Collegium*, 1908, p. 261 et 269).

La composition des précipités, qu'on obtient en traitant par le tannin des solutions de gélatine, n'est pas constante, mais dépend des conditions opératoires.

On obtient un précipité renfermant le maximum de tannin, 75 p. 100, quand la solution de tannin en renferme environ dix fois autant qu'en exige la quantité de gélatine dissoute. En lavant ce précipité à l'eau chaude, la teneur en tannin descend à 68 p. 100. La plus haute teneur en tannin ne se manifeste qu'après 24 heures. La quantité de tannin précipité par une quantité donnée de gélatine est d'autant plus faible que la solution de tannin est moins concentrée. A chaud, il se précipite plus de tannin qu'à la température ordinaire.

Les précipités de tannin et de gélatine constituent une masse brunâtre cassante, qui par ébullition avec l'eau fond en une masse visqueuse, gluante, que l'alun de fer colore légèrement en bleu. Le tannin ne peut être enlevé à la combinaison ni par l'acide, ni par l'alcool, ni par l'éther, ni par l'acétone. Par une ébullition prolongée avec l'eau, le tannin est séparé de la combinaison ; l'oxyde de fer avec la magnésie le détruit complètement, conformément à ce que Lumière et Seyewetz ont affirmé que le tannin n'est précipité qu'en présence de l'air et d'alcali, l'auteur prétend que la précipitation de la gélatine par le tannin est plus grande en milieu acide : la gélatine chromée demande la même quantité de tannin que la gélatine ordinaire.

P.

MATIÈRES COLORANTES

COLORANTS INDIGOÏDES (Emploi des comme couleurs à l'huile, par M. A. EIBNER (*Chem. Zeit.*, 1909, pp. 229, 243, 254).

Les expériences de l'auteur ont porté sur l'*indigo synthétique*, le *thioindigo symétrique B et BA*, le *rouge pour cuve* et l'*écarlate de thioindigo di-symétrique R*. Employées comme couleurs à l'eau, les couleurs de thioindigo ne sont pas modifiées, après une exposition à la lumière de 1 à 7 mois. Mélangées avec de l'huile de lin et un pigment blanc, les couleurs de *thioindigo symétrique* sont complètement blanchies, dans la plupart des cas, en moins de 2 jours.

La vitesse de la décoloration est indépendante de la nature du pigment blanc employé (blanc de plomb, de zinc, lithopone sans oxyde de zinc, sulfate de baryte). La décoloration se produit aussi à l'obscurité, mais moins rapidement qu'à la lumière. Le *thioindigo symétrique BA*, mélangé avec du blanc de zinc, se décolore aussi plus ou moins rapidement, si on l'emploie avec des huiles grasses siccatives ou non siccatives, avec des essences de térébenthine ou de copahu, tandis que, dans les mêmes conditions, l'*indigo synthétique* et l'*écarlate de thioindigo R di-symétrique* donnent de bons résultats.

Les essais faits avec les huiles grasses tendent à montrer qu'il existe une relation entre le rancissement des huiles et la vitesse de décoloration des matières colorantes. Il est probable que la décoloration est due, au moins en partie, aux composés aldehydiques, qui se forment quand les huiles rancissent. On a constaté que l'aldéhyde formique peut décolorer le *thioindigo BA*, mais ce n'est pas là la cause unique de la décoloration, puisque des mélanges de *thioindigo BA*, de blanc de zinc et de vaseline pure sont complètement décolorés au bout de huit jours.

Avec les vernis à la résine de dammara et au mastic, les couleurs au *thioindigo symétrique* ne sont pas modifiées après une exposition de 6 mois, et les conclusions de l'auteur sont que, particulièrement pour les nuances foncées, ces colorants peuvent être employés pratiquement avec la térébenthine et l'huile. On peut aussi les employer sous forme de laques, et la laque rose d'alumine et de *thioindigo BA*, employée avec de l'huile de lin, peut supporter une exposition de 30 jours.

P.

SAFRANINE (Constitution de la, par MM. J. HEWITT, S. NEWMAN et T. WINMILL (*Chem. Soc. Proc.*, 1909, p. 86).

La phénosafranine a la composition d'un sel de phénylphenazonium. D'après Bernthsen, les deux groupes amino sont placés symétriquement, tandis que Witt admet que l'un est dans le groupe phényle, et que l'autre est uni au noyau phénazine. La question semblait résolue en faveur de la formule de Bernthsen par Koerner et Schraube, qui ont obtenu des dialkylsafranines identiques, en oxydant une molécule de *as*-dialkyl-*p*-phenylènediamine avec deux molécules d'aniline, ou une molécule de *p*-phénylènediamine et son dérivé dialkylé. Récemment Barbier et Sisley ont annoncé que la phénosafranine, préparée en oxydant la *p*-phénylènediamine avec l'aniline, renferme surtout le composé

asymétrique, avec de petites quantités d'un isomère, ayant la constitution donnée par Bernthsen. Les auteurs ont trouvé que l'hyposafranone, obtenue avec la safranine, est identique à celle que Jaubert a préparée avec le nitrosophénol et la *m*-hydroxydiphénylamine. La synthèse d'une phénosafranine asymétrique, en oxydant l'aniline avec la 2-4'-diaminodiphénylamine, décrite par Barbier et Sisley, n'a pu être effectuée : la safranine qu'ils ont obtenue provenait probablement de la 4-4'-diaminodiphénylamine mélangée, car le bichromate de potasse transforme la 2-4'-diaminodiphénylamine en aminophénazine, qu'il y ait ou non de l'aniline en présence.

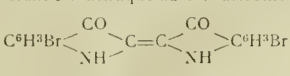
Tous ces faits ne peuvent s'accorder qu'avec la formule symétrique de Bernthsen.

R.

MATIÈRES COLORANTES de la pourpre antique, par M. **P. FRIEDLAENDER** (*Berl. Ber.*, 1909, p. 765).

L'auteur avait annoncé (*R. G. M. C.*, 1908, p. 84) avoir obtenu, en partant du *Murex brandaris*, une matière colorante cristallisée, renfermant de l'azote et pas de soufre, et n'appartenant donc pas, comme il l'avait cru dans le principe, à la famille du thioindigo.

En poursuivant les recherches, il est arrivé à établir que ce colorant est identique au 6 6'-dibromo-indigo.



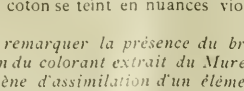
L'identité a été établie par comparaison avec le colorant synthétique, préparé de la manière suivante : La *p*-bromo-*o*-toluidine est transformée en acide 4-bromo-2-aminobenzoïque, qui, traité par l'acide chloracétique, donne l'acide bromophénylglycine-*o*-carboxylique. Celui-ci est condensé avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium en acétylebromoindoxyle. Les deux colorants, le synthétique et le naturel, donnent une cuve jaune pâle, où le coton se teint en nuances violet rougeâtre solides.

On peut remarquer la présence du brome dans la constitution du colorant extrait du Murex brandaris. Ce phénomène d'assimilation d'un élément spécial à l'eau de mer par un être vivant, un mollusque, rappelle l'existence de l'iode dans l'organisme des animaux supérieurs.

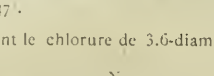
R.

APOSAFRANINE (L'azoxine analogue de l'), par MM. **F. KEHRMANN** et **W. GRESLY** (*Berl. Ber.*, 1909, p. 347).

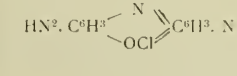
En diazotant le chlorure de 3.6-diaminophénazoxonium,



et en faisant bouillir le diazoïque obtenu avec de l'alcool, un groupe amino est éliminé et l'on obtient le chlorure du colorant *azoxine* le plus simple :



Il se dissout dans l'eau ou l'alcool avec une couleur rouge de sang et teint le coton, mordancé au tannin, en brun rougeâtre. Ce colorant est plutôt instable, car il se décompose, quand on fait bouillir sa solution aqueuse. Le nitrate correspondant, chauffé avec de l'aniline en présence d'alcool, donne un colorant bleu verdâtre ayant probablement la formule,



R.

FIBRES TEXTILES

SOIES (Composition et structure chimique de diverses espèces de), par MM. **E. ABDERHALDEN** et **A. RILLIER** (*Z. physiol. Chem.*, 1909, p. 334 et 337).

Fischer et Abderhalden, par leurs travaux sur l'hydrolyse des protéines, l'isolement des produits et la constitution des polypepsides, ont établi la connaissance complète des groupes constituants et l'ordre de leur arrangement, dans le cas de la fibroïne de la soie d'Italie. Les auteurs se sont proposé d'examiner d'autres variétés de soies commerciales, et d'étudier leur composition et leur constitution. Ces recherches comportent deux méthodes : l'hydrolyse totale et l'hydrolyse partielle des matières. La première permet d'isoler les groupes substituants à l'état d'amino-acides simples et de déterminer leurs quantités relatives. Mais deux protéines peuvent par l'hydrolyse totale donner naissance exactement aux mêmes amino-acides en proportions identiques, et il n'existe de différence qu'au point de vue de l'arrangement de ces groupes dans la molécule primitive. L'hydrolyse partielle met en évidence cette différence, et les agrégats de deux ou plus des groupes ultimes sont obtenus sous la forme de dé ou de polypeptides, qui peuvent être caractérisés par les données d'un travail antérieur. Si tous les produits de l'hydrolyse totale et partielle sont identiques, il y a de fortes probabilités pour que les deux protéines soient identiques en composition et en structure.

Les auteurs ont étudié en particulier la soie *New Chwang*. La soie écrue a été triée mécaniquement et décreusée plusieurs fois à l'eau bouillante dans un autoclave. L'épuisement n'est jamais total, ce qui montre que l'eau pure sous pression n'a qu'une faible action hydrolysante sur la fibroïne de la soie. La soie écrue, après 4 extractions de trois à cinq heures chacune, avait perdu 18,95 à 20 p. 100 de son poids. L'humidité hygroscopique de la soie écrue, séchée à 120°, était de 10 p. 100, et les cendres de 5 p. 100.

La soie dégommée donnait encore 2 p. 100 de cendres. La fibroïne de cette soie était moins sensible à l'hydrolyse acide que la soie de Milan, et de grandes quantités restaient non transformées, sous la forme d'un résidu coloré en noir. La méthode employée consistait en une hydrolyse préliminaire avec de l'acide sulfurique à 25 p. 100, pour évaluer la tyrosine, puis on donnait deux traitements consécutifs de 6 heures à l'acide chlorhydrique fumant, à l'ébullition.

Les amino-acides furent isolés et dosés par les méthodes connues, et les résultats furent calculés sur le poids de la fibroïne exempte de cendres, avec la correction relative à la partie non transformée après chaque hydrolyse. Les produits suivants furent isolés :

Glycocolle	19,7	p. 100
Alanine	23,8	—
Leucine	1,6	—
Serine	1,0	—
Acide aspartique	2,9	—
Acide glutamique	1,7	—
Phénylalanine	1,2	—
Tyrosine	9,8	—
Proline	1,85	—

R.

LA CELLULOSE et l'industrie chimique, par MM. **C. CROSS** et **E. BEVAN** (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1908, p. 1187).

L'importance des matières premières, employées dans le Royaume-Uni par les industries textiles et celle du papier, est donnée en livres sterling dans le tableau suivant, relatif à l'année 1907 :

Coton	70.458.000
Lin	3.042.000
Chanvre	4.238.000
Jute	8.165.000
Pâte et bois	2.400.000
Sparte	740.000

La plus grande partie de ces matières premières est importée. Les produits manufacturés sont écoulés dans une large proportion sur les marchés étrangers. Dans le cas du coton et du lin, la matière première représente environ 40 p. 100 de la valeur du produit manufacturé, 60 p. 100 correspondant à la main-d'œuvre, la vapeur et les frais généraux. Les fils les plus fins de coton, du numéro 600, représentent 500.000 yards à la livre. Pratiquement le numéro 420 est une limite : le prix courant des numéros 360 à 400 est de 60 à 80 shillings par livre. Pour les fils de lin, l'écheveau de 60.000 yards pèse 300 grammes et se vend 28 shillings.

Dans les industries de la filature et du tissage le chimiste ne joue qu'un faible rôle : la valeur des produits dépend du travail mécanique de préparation et de purification de la matière première. La chimie de la cellulose, matière chimiquement inerte, ne saurait intéresser le manufacturier du coton.

Il n'en est pas de même dans le cas du lin et du jute qui sont des celluloses composées, et dont l'activité chimique entre en jeu dans la préparation des fibres à partir de la plante, et dans les procédés et traitements auxiliaires jusqu'à la filature proprement dite. Un exemple de recherche chimique dans ce domaine est relatif à l'étude de la transformation que subit le jute au cœur des balles, lors de la traversée. La fibre devient friable et renferme 10 à 15 p. 100 de dérivés solubles dans l'eau et environ 50 p. 100 de corps solubles dans les alcalis étendus. La ligno-cellulose est attaquée complètement, la cellulose et la lignone se retrouvant proportionnellement dans les produits de désagrégation. Les causes de cette transformation tiennent évidemment à la nature instable des composés complexes qui constituent la fibre. D'après les analyses de M. Barnes on a trouvé :

	Pulpe primitive saine	Pulpe désagrégée de divers échantillons	
Constituants solubles dans l'eau	1,8	12,0	20,0
Furfurol en p. 100 de la ligno-cellulose	4.45	3,1	2,1

Une autre voie de recherches réside dans le perfectionnement des méthodes de préparation de la fibre du lin. Le rouissage est une opération bio-chimique, et la fibre du lin, séparée finalement, peut être considérée comme un produit chimique. On a de temps à autre étudié et le rouissage et le produit obtenu, mais non d'une manière systématique.

En ce qui concerne la filature du lin, la matière brute passe dans l'eau immédiatement avant l'étirage et le filage. On a essayé divers traitements chimiques, avec succès, pour développer les qualités d'étirage et de filage de la fibre.

Les industries du blanchiment, de la teinture et de l'impression sont en général d'ordre chimique, et ces industries présentent, en Angleterre, une importance considérable, si l'on considère les capitaux engagés, 6.800.000 livres sterling pour la Bleachers Association, 8.730.000 pour la Calicot Printers Association et 5.100.000 pour la Bradford Dyers Association.

L'industrie du papier présente des particularités intéressantes dans les dernières phases de son évolution. L'introduction de la pâte de bois, dont une faible portion est produite en Angleterre, la plus grande quantité provenant de l'importation, est un événement de haute importance. Le procédé au bisulfite, avec lequel la plus grande partie de la pâte de bois est préparée, est de conception essentiellement scientifique, car il est basé sur l'attaque des constituants non cellulosiques du bois qu'il s'agit d'éliminer. Il diffère complètement du procédé à la soude, qui est très compliqué au point de vue des réactions mises en jeu. Les deux procédés du reste ne sont encore qu'empiriques.

Les sous-produits solubles agissent sur la gélatine à la manière des tannins et on peut employer la combinaison obtenue pour le collage du papier : on peut se servir aussi des liqueurs résiduelles pour tanner en partie les peaux. Mais ces applications sont limitées par certaines propriétés désagréables de ces produits et une étude chimique complète demande à en être faite.

La soie artificielle est un exemple frappant de la plus-value que peut acquérir un produit manufacturé sur la matière première. Tandis que pour les fibres textiles l'index de plus-value, après filage, peut être représenté par 3-5, pour la soie artificielle il est de 30-50. Comme on le sait, il existe trois procédés de fabrication de la soie artificielle. Le dernier venu, celui à la viscose, emploie comme matière première celle qui coûte le moins cher, la pâte de bois. Les anciens procédés à la nitrocellulose et à la liqueur cuprammonique sont une transformation de la cellulose du coton en un fil analogue, dépourvu de structure. La production actuelle en soie artificielle est évaluée à 5.000 tonnes par an, c'est-à-dire environ un dixième de la consommation de la soie naturelle. Sur ces 5.000 tonnes, 4.600 sont fabriquées sur le continent, l'Angleterre n'en fournissant que 400 tonnes. Par suite de la concurrence de la soie artificielle, le prix de la soie naturelle a passé, de 30 à 40 francs par kilogramme, à 17 à 20 francs.

Il est intéressant de comparer les qualités de la soie naturelle avec celles de la soie artificielle, substance colloïdale amorphe.

	Soie artificielle	Soie décreusée
Charge de rupture ou ténacité au denier	1 à 1,4 gr.	2 à 2,5 gr.
Extensibilité sous le poids de rupture	13 à 17 p. 100	15 à 25 p. 100
Elasticité vraie	4 à 5 p. 100	4 à 5 p. 100

Strehevert a établi les relations suivantes. Les coefficients de rupture sont exprimés en kilogrammes par millimètre carré de section, ce qui constitue une base satisfaisante de comparaison au point de vue de la structure des corps envisagés.

	Sèche	Mouillée
Soie de Chine écrue	53,2	46,7
Soie française écrue	50,4	40,9
— décreusée	25,5	13,6
— teinte en rouge	20,0	15,6
— noir bleu, chargé 110 p. 100	12,1	8,0
Soie française noir bleu, charge 140 p. 100	7,9	6,3
Soie française noir bleu, charge 500 p. 100	2,2	»
Soie artificielle Chardonnet	14,7	1,7
— Lehner	17,1	4,3
— Glanzstoff	19,1	3,2
— Viscose	21,5	5,3

Les soies artificielles sont inférieures en ténacité aux soies naturelles, mais quand celles-ci sont chargées, il se produit une diminution de la solidité, qui dépasse celle qui correspondrait au degré de *dilution* de la substance de la soie.

Les soies artificielles présentent une série analogue de rapports, au point de vue de l'élasticité et de l'extensibilité. Elles sont fortement affectées par l'eau, à cause du grand pouvoir d'hydratation de la cellulose colloïdale. On a cherché à modifier cette propriété désavantageuse, par un traitement à la formaldéhyde. Ce procédé est appelé sthénosage. On traite la soie artificielle avec une solution de formaldéhyde à 6 p. 100, renfermant en outre du sulfate d'alumine et de l'acide lactique.

On essore et on sèche à l'étuve à 30°-40°, en présence d'acide sulfurique, puis on chauffe quelques heures à 50°-60°. Le tableau suivant montre les modifications produites par ce traitement :

	Charge de rupture au denier, en gr.		Allongement p. 100	
	Sèche	Mouillée	Sèche	Mouillée
Soies artificielles (Chardonnet, Glanzstoff, Viscose).	1,25	0,37	12,2	9.0
Produits sténosés.	1,6	1,1	7,8	7,6

Les analyses des auteurs ont donné des nombres compris entre 0,35 et 0,8 de CH^2O p. 100, c'est-à-dire pour le rapport $CH^2O : C^6H^{10}O^5$, un nombre voisin de 1 : 30, résultat assez paradoxal, eu égard à l'intensité de l'effet obtenu.

Un autre point à noter est la modification considérable que produit ce traitement sur la faculté de se teindre de la soie artificielle, qui se trouve diminuée. Le prix du traitement est d'environ 0 fr. 50 par kilo. Il est difficile de se faire d'ores et déjà une opinion bien nette sur l'importance du procédé, mais un fait certain est acquis, c'est que les celluloses artificielles sont susceptibles de modifications qui les rapprochent des soies naturelles.

Les caractères textiles des fils sont déterminés, pour une large part : 1° par la ténacité mesurée par le poids ou l'effort nécessaire pour la rupture; 2° par l'extensibilité ou l'allongement sous l'effort de rupture. Pour les fils mécaniques, la torsion joue un grand rôle; dans les papiers, les fibres et les débris fibreux sont réunis sans torsion, mais ces divers éléments adhèrent les uns aux autres et sont reliés en plus par l'opération du collage. La rupture de solides aussi irréguliers est un phénomène complexe et la détermination de l'effort de rupture donne une indication plutôt technique que scientifique.

	Longueur de rupture en mètres	Pourcentage de l'allongement sous le poids de rupture
Fils de coton	13,000 à 14,000	4 à 6
Fil de lin	12,000 à 20,000	1 5 à 8
Soie artificielle	11,000 à 12,000	10 à 15
Fils de pâte de bois	5,000 à 7,000	6 à 7
Papiers	6,000 à 1,000	4,5 à 1,5

Les produits fabriqués avec la cellulose présentent un nombre considérable de qualités secondaires. densité ou densité apparente, brillant avec les qualifications de translucide à opaque, pouvoir tinctorial, solidité à l'eau et à l'air, qu'on peut plus ou moins représenter par des nombres.

Pour la densité, elle ne varie que dans des limites étroites, de 1,48 à 1,52. On peut prendre 1,5 pour le poids spécifique de la cellulose solide, séchée à l'air. Pour les soies artificielles qui sont des solides continus cette densité coïncide approximativement avec la densité apparente des fils. La densité réelle et la densité apparente de la soie naturelle ne sont que 1,33. Le brillant exceptionnel des celluloses sans structure est un élément considérable de leur valeur. Elles ont aussi un pouvoir tinctorial élevé et les teintures sont relativement solides, mais l'affaiblissement de la fibre à l'état mouillé constitue un important défaut.

Les soies artificielles sont fabriquées le plus souvent au titre de 100 à 150 deniers. Si on les compare avec les fils de coton n°s 35 à 55 et les fils de lin n°s 150 à 100, on constate que les prix de vente indiquent des prix de revient semblables. Pour les fils de coton et de lin très fins, il faut partir d'une matière première de qualité supérieure, tandis que, pour les soies artificielles, la matière première est toujours la même : aussi les prix des premiers augmentent hors de proportion avec leur finesse.

Les auteurs passent ensuite en revue divers procédés où la chimie joue un rôle important. Le mercerisage du coton, par exemple, a pris un grand développement de 1891 à 1900, attribuable en partie à une question de mode. Mais néanmoins cette industrie est restée vivace et la quantité de soude caustique qu'elle emploie par an serait de 5.000 tonnes. Les fils de coton mercerisé, outre le brillant, acquièrent une augmentation de ténacité variant de 40 à 100 p. 100, suivant la nature et la qualité des fils employés, et suivant les conditions du traitement. D'après les observations de Pope et Hubner, il semble que l'accroissement de solidité de la fibre provient d'une augmentation de cohésion des fibres et est un résultat indirect des changements chimiques et de constitution subis par la cellulose. Comme confirmation de cette manière de voir, on peut citer les expériences de O'Neill sur les fibres limites du coton. Les longueurs moyennes mesurées avant et après mercerisage montrent une contraction de 15 p. 100, l'augmentation de ténacité étant de 12 p. 100. Il est probable que les qualités de structure de la cellulose, en tant que substance colloïdale, sont peu modifiées par le mercerisage.

Comme confirmation des observations de Mercer relatives à l'hydratation de la cellulose, on a établi qu'il se produit un changement progressif, provenant proba-

blement de réactions hydrolytiques internes, et qui se manifeste spécialement dans les réactions de l'alcali-cellulose avec le sulfure de carbone : il y a un développement notable des caractères acides des groupes réagissants, qui est mis en évidence par le comportement des produits mercerisés vis-à-vis des solutions alcalines et aussi par leurs relations avec les colorants de constitution connue.

Une autre preuve est fournie par l'observation inédite des auteurs, que la cellulose mercerisée ne réagit pas avec un mélange nitrant d'acide nitrique, d'anhydride et d'acide acétique.

La production des éthers de la cellulose constitue la base d'importantes industries qui se développent tous les jours. Dans le cas des nitrates, les réactions ont été soigneusement étudiées. Les observations de Bronnert (*R. G. M. C.*, 1900 ont montré que la conversion en nitrates de la cellulose dans des conditions normales ne modifie que très peu la structure de la cellulose.

On peut conclure de ces observations que les groupes OH de la cellulose ne sont pas modifiés dans leur constitution. Les recherches des auteurs sur les acétates de cellulose, qui se forment sans changement de structure de la cellulose, constituent une nouvelle confirmation de ce fait. La réaction entre les groupes OH non cellulosiques et l'acide acétique est déterminée par l'acide sulfurique ou d'autres catalyseurs acides.

Si l'on emploie pour catalyseur un sel comme le chlorure de zinc, la marche de la réaction est différente. Il n'y a pas de changement de structure dans les premières phases et la transformation complète des fils de coton en monoacétate peut être faite avec une augmentation de poids de 28 p. 100, les qualités textiles de la fibre étant conservées à tous les points de vue. La cellulose monoacétylée ne se teint pas avec les colorants directs, a un équivalent hygrométrique beaucoup plus faible que la cellulose (2 à 3 p. 100 d'humidité) et diffère de celle-ci par ses propriétés isolantes et diélectriques. Un point important dans le procédé d'acétylation est l'utilisation totale de l'anhydride acétique ; la quantité combinée est les 80 p. 100 de la quantité mise en réaction.

Quand on pousse l'acétylation plus loin, jusqu'au triacétate, la réaction continue à conserver son caractère d'attaque progressive : il n'y a pas de brusque passage du terme le plus bas au terme le plus élevé, comme on l'observe avec les catalyseurs acides puissants. La réaction est en fait parfaitement contrôlée, en faisant varier convenablement les plus importants facteurs, c'est-à-dire les proportions de chlorure de zinc, d'anhydride acétique, de cellulose, la température et la durée de la réaction. Comme résultat, on peut dire qu'on peut ajouter une grande proportion moléculaire de groupes négatifs à l'agrégat de cellulose, sans changer sa structure, et que les groupes OH ne sont pas directement influencés dans les caractéristiques de structure de la cellulose.

Les auteurs citent finalement un projet d'application industrielle de la cellulose, sa conversion en sucre par hydrolyse acide et la transformation du sucre en alcool par fermentation. Koerner a récemment étudié la question, et les résultats quantitatifs obtenus ne sont pas favorables à une entreprise industrielle.

R.

MORDANTS

MORDANÇAGE en pyrolignite de fer de la soie noir bleu, par M. **F. RISTENPART** (*Färber Zeit.*, 1909, p. 45).

La soie imprégnée de pyrolignite de fer est suspendue plus ou moins longtemps, souvent pendant toute une nuit, pour faciliter la fixation du fer par oxydation à l'air, puis lavée, passée dans un bain léger de cachou, qui fixe le fer, et enfin teinte en bain de campêche et de savon. On a cherché et on est arrivé à produire un noir meilleur marché, mais beaucoup moins solide avec le vert méthylène. Il importe donc de pouvoir reconnaître facilement si l'on a affaire à un noir au pyrolignite de fer.

On commence par brûler quelques fils de la soie à examiner, pour constater la présence du fer : les cendres ne doivent pas être blanches, mais leur couleur doit varier du jaune au brun rouge. On chauffe alors 0 gr. 5 de l'échantillon avec 10 à 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, en solution aqueuse ou alcoolique, à 0,5 p. 100, à l'ébullition. On décante, refroidit, étend la liqueur de 5 fois son volume d'eau distillée et y ajoute une goutte de ferrocyanure de potassium.

S'il ne se produit pas une coloration bleue ou verte, c'est qu'on n'a pas employé du pyrolignite de fer pour le mordançage, et inversement dans le cas contraire. Il en est de même si la fibre renfermait du bleu de Prusse. Mais alors la soie épuisée par l'acide chlorhydrique et lavée jusqu'à ce que l'eau de lavage soit incolore, est chauffée à l'ébullition avec 10 à 20 centimètres cubes de solution de carbonate de soude à 0,5 p. 100. Le bleu de Prusse est détruit avec formation de ferrocyanure de sodium. On décante, refroidit, acidifie et ajoute une goutte de chlorure ferrique : la formation de bleu de Prusse montre que ce corps préexistait sur la fibre. S'il ne s'en forme pas, il peut se faire qu'on soit en présence d'un noir de Paris : dans ce cas, on n'a pas de moyens chimiques simples pour déterminer si le pyrolignite de fer a été employé. On sait heureusement que la soie mordancée au fer, quand on la teint avec du campêche et du savon, donne un noir toujours plus nourri et plus jaunâtre à mesure que la température augmente, tandis que la soie mordancée avec le pyrolignite de fer, teinte de même, passe du noir noir au noir violet, puis au noir bleu. Si la température est maintenue assez longtemps à l'ébullition, on arrive même au noir verdâtre. Il suffira donc de maintenir l'échantillon douteux une demi-heure à l'ébullition, dans un bain de campêche et de savon, et de le comparer avec un échantillon qui n'aura pas subi cette teinture supplémentaire.

R.

APPRÊTS

CAROUBIER (Emploi des fèves de), par MM. **M. LAMB** et **F. FARRELL** (*J. Soc. Dyers and Colour.*, 1909, p. 77).

Les fèves du caroubier, qui sont très employées dans les pays méridionaux pour la nourriture du bétail et des chevaux, renferment environ 85 à 86 p. 100 d'une matière gommeuse, d'une nature visqueuse spéciale. Ce mucilage gommeux s'extrait industriellement et se vend sous le nom assez mal trouvé de *gomme tragasol*, qui rappelle celui de gomme adragante. Les bandelettes des momies et d'autres étoffes d'origine égyptienne, dans un état de conservation parfaite, ont dû être apprêtées avec un corps analogue, sinon identique, comme semblent le montrer l'analyse chimique et divers essais.

L'analyse des fèves a donné :

Cendres	0,92 p. 100.
Cellulose	0,24 —
Matière gommeuse	85,00 —
Humidité	2,29 à 22,06

L'humidité varie avec le temps et les conditions de conservation.

Les cosses des fèves ayant été enlevées, les fèves sont partagées en deux parties à la machine. Le germe doit être enlevé, sans quoi le mucilage fermenterait rapidement. La gomme est extraite par un traitement de 48 heures à l'eau bouillant sous pression. Rendue suffisamment soluble par ce traitement, elle est filtrée à travers des sacs de forte soie, qu'on soumet à l'action d'une presse. On y ajoute un antiseptique convenable et la refroidit, puis la met en tonneaux, où elle forme une gelée solide, qui est le produit commercial, le tragasol.

Le tragasol serait un hydrate de carbone, renfermant 0,39 p. 100 d'azote, ce qui correspond à 2,4 p. 100 d'albuminoïdes à l'état sec. Sa composition est :

C	43.51
H	6.23
O	48.38
N	0,39
Cendres	1.49

D'après Stocks et White ce serait une pectine, d'après Bacon une galactane-mannose. On n'obtient pas avec le tragasol de véritable solution, car il n'est que très peu soluble dans l'eau, qu'il absorbe en gonflant. Les auteurs ajoutent à la gomme son volume d'eau chaude, qui se trouve absorbée en quelques minutes. On chauffe doucement le mélange et à 80° on ajoute de l'eau par petites quantités, en remuant bien.

Le tragasol possède la propriété très spéciale d'entrer, du moins en apparence, en combinaison intime avec les amidons et diverses matières grasses, et semble donc tout indiqué pour les apprêts. Si l'on met une petite quantité d'une solution concentrée du mucilage dans un vase à fond plat, il se produit une pellicule presque transparente et solide, très flexible et extensible. Ce film renferme relativement peu de matière solide :

Humidité	66,5 p. 100.
Matière solide	33,5 —

Le tragasol étant bon marché, et possédant les propriétés énumérées plus haut, a trouvé des applications étendues dans beaucoup d'industries, textiles, cuirs, lingerie, papiers, parement, bâches, et comme pellicule pour remplacer le celluloïd et le mica. Il trouvera son emploi pour le linge de table et autres articles dont l'apprêt se fait actuellement à l'amidon.

L'apprêt à l'amidon colle aux rouleaux, ce qui n'arrive pas avec le tragasol.

Les meilleurs résultats ont été obtenus en employant un mélange de 1 partie de mucilage de tragasol et de 7 parties d'eau. A ce mélange on peut aussi ajouter de l'amidon de maïs, dont la proportion ne doit pas dépasser 0,5 p. 100 en poids, dans la plupart des cas 0,25 p. 100 étant suffisant.

Si l'on tient à avoir un apprêt plus ferme que souple, on pourra employer le mélange suivant, où chaque ingrédient est compté en p. 100 du poids total de l'eau employée :

Tragasol	10 à 20
Amidon de riz	0.25 à 2
China clay	2 à 4
Cire du Japon	0.05 à 0.01

Une autre recette recommandable est :

Tragasol	25
Amidon de maïs	2
China clay	2
Cire du Japon	0.1

Le tragasol peut aussi s'employer pour l'apprêt des mousselines. Pour les bâches, on se sert d'un mélange de tragasol, huile de lin, litharge, et l'on donne ensuite un traitement à l'acétate ou au sulfate d'alumine, à l'acétate de plomb, etc.

Le tragasol, extrêmement élastique, peut s'appliquer aux cuirs, soit sur le côté fleur, soit sur le côté chair. Il remplace dans ce cas la mousse d'Irlande ou autres mucilages avec avantage ; car, tout en étant un peu plus cher, il donne des résultats très supérieurs, grâce à ce qu'il ne reste pas à la surface et pénètre à l'intérieur du cuir. Comme le tragasol entre en combinaison intime avec les amidons, on peut l'employer aussi en mélange avec lui. Enfin l'emploi du tragasol pour les cuirs teints rend la couleur plus résistante au frottement.

R.

CELLULOSE

HYDRATCELLULOSES (Chimie des), par M. C. **SCHWALBE** (*Z. angew. Chem.*, 1909, p. 197).

Par hydratcelluloses, on entend les dérivés de la cellulose, formés par fixation d'eau, sans modification essentielle du pouvoir réducteur. Autrefois on admettait presque l'identité des hydro et hydratcelluloses. L'auteur a montré que les premières ont un pouvoir réducteur considérable, tandis que celui-ci n'existe pas ou n'existe qu'à un faible degré chez les secondes, et dans ce dernier cas par suite d'une réaction secondaire.

Les hydratcelluloses se forment par l'action des alcalis, des acides et aussi des sels sur la cellulose. Avec les alcalis l'action varie avec la concentration : elle est maxima pour une concentration de 15 à 24 p. 100. Pour les acides, Mercer avait déjà observé que SO^4H^2 à 80 p. 100 modifie la cellulose comme la soude caustique. La cellulose, traitée par les acides forts, réagit avec la solution d'iode dans l'iodure de potassium, comme le coton mercerisé. Les corps préparés avec les acides, comme le parchemin végétal, n'ont pas de pouvoir réducteur et doivent être considérés comme des hydratcelluloses, renfermant un peu d'hydrocellulose. La concentration de l'acide n'influe pas sur la formation de cette dernière. Comme avec les alcalis, elle donne lieu à divers degrés d'hydratation. Celle-ci peut aller plus loin qu'avec les alcalis, car Knecht a observé que du coton mercerisé avec NO^3H à 70 p. 100 attire plus de colorant, qu'en mercerisant à la soude.

L'action des sels a été étudiée surtout par Hubner et Pope. Ils ont trouvé que l'iodure double de baryum et de mercure et l'iodure de potassium augmentent l'absorption du coton pour les colorants, produisent un retrait et un gonflement de la fibre. On connaît bien l'action du chlorure de zinc, mais ce sel se dissocie facilement et ne peut être considéré comme un sel neutre. Il n'y a rien d'étonnant à ce qu'un mélange de soude et de sel agisse comme agent mercerisant. L'addition de silicate de soude, de chlorure de calcium, de sel marin augmente l'action mercerisante des lessives faibles.

Il se forme des hydratcelluloses dans tous les cas où la cellulose du coton entre en dissolution : nitrocellulose dans le mélange d'alcool et d'éther, qu'on dénitrifie ensuite, coton dans la liqueur cuprammonique, cellulose du bois avec soude et sulfure de carbone. Les hydratcelluloses doivent être très répandues dans le régime végétal. Il est évident que, lors de la formation de la cellulose, il se forme des dérivés de la cellulose, riches en eau, qui se déshydratent peu à peu et se polymérisent. On ne saurait encore décider si ces *hémicelluloses* sont des hydratcelluloses. Peut-être faut-il

attribuer les différences qu'on constate entre les diverses sortes de coton, mako et coton d'Amérique par exemple, au point de vue tinctorial et chimique, à des degrés divers d'hydratation.

Enfin, d'après Cross, il se formerait des hydrates de cellulose, quand celle-ci est très finement divisée par le broyage. D'après Hofmann, la *pergamyne* ainsi formée n'est pas un hydrate : c'est aussi l'opinion de l'auteur, car ce corps ne réagit pas avec la solution d'iode dans l'iodure de potassium, excellent réactif des hydrates de cellulose, du coton mercerisé par exemple. Hofmann a bien constaté que la cellulose du sulfite et la pergamyne donnent la même quantité de sucre ; néanmoins la question reste ouverte.

Se forme-t-il des hydratcelluloses dans le blanchiment du coton ou dans le procédé de préparation de la pâte de bois à l'ébullition. L'auteur a constaté des différences d'hydratation, quand on fait varier la durée de l'ébullition, mais elles peuvent tenir à la différence d'âge des bois mis en œuvre.

Si, dans la préparation de la soie artificielle avec la liqueur cuprammonique, un traitement préalable à la soude et au carbonate de soude à 119°, c'est-à-dire à 1,9 atmosphère, doit remplacer le mercerisage usuel, on ne saurait nier qu'une hydratation se produit dans le procédé d'ébullition sous pression.

Les propriétés des hydratcelluloses diffèrent nettement de l'une à l'autre. Par exemple, pour le pouvoir hygroscopique, on a les valeurs suivantes :

	Eau hygroscopique
	—
Ouate	6,1
Ouate mercerisée avec NaOH à 8 p. 100.	7.7
— — 16 —	10.7
— — 24 —	11,3
— — 40 —	12,1
Soie Glanzstoff.	9.8
Viscose A.	10.7
— B.	10,2
— C.	11,0
Soie Chardonnet	11,4
Hydrocellulose de A. Girard.	3,6

La résistance à la rupture des hydratcelluloses présente de considérables différences. Le coton mercerisé, comme le parchemin végétal, gagnent en résistance et celle-ci persiste à l'état mouillé, tandis que les soies artificielles déjà moins résistantes à l'état sec ne le sont plus que très peu à l'état mouillé. On peut donc admettre l'existence de deux classes d'hydrocelluloses.

L'action de la chaleur donne aussi des différences. Le coton mercerisé semble bien supporter une température de 100°, tandis que les soies artificielles, au bout d'une à deux heures, deviennent jaunes. Même avec le coton mercerisé, l'action de la chaleur n'est pas négligeable. D'après Knecht il existe des différences d'attraction pour les colorants entre le coton mercerisé introduit dans le bain de teinture sans avoir été séché et entre le coton mercerisé séché à l'air ou à 100°. On a constaté de même des différences entre le papier séché aux tambours et le papier séché à l'air. Les soies artificielles demandent à être séchées avec précaution.

Les hydratcelluloses se comportent de manière très différente vis-à-vis des acides étendus. Toutes les hydratcelluloses s'hydrolysent du reste plus vite que la cellulose du coton ordinaire, mais entre la vitesse d'hydrolyse d'un coton mercerisé et d'une soie artificielle il y a une différence considérable, comme le montre le tableau suivant, où la vitesse de l'hydrolyse est exprimée en *indices de cuivre*, c'est-à-dire la quantité de cuivre qui se sépare d'une quantité donnée de liqueur de Fehling, après un contact d'un quart d'heure.

	Indice d'hydrolyse	Indice de cuivre	Différence
	—	—	—
Ouate.	3.3	1,1	2.2
Ouate mercerisée avec NaOH à 8 p. 100.	3.2	0.9	2,3
— — 16 —	5.0	1,3	3,7
— — 24 —	6.1	1,2	4,9
— — 40 —	6.6	1,9	4.7
Soie Glanzstoff	12.8	1,5	11,3
Viscose A	14.0	1,9	11.5
— B	14.5	3,0	13,7
— C	16,6	2,9	11,3
Soie Chardonnet	17,7	4,1	13.6
Hydrocellulose de Girard	6.6	5.7	0,9
Cellulose de Mitscherlich non blanchie	4.4	2.4	0.9
Cellulose de Ritter-Kellner non blanchie	3,5	2.8	2,7

On voit que la vitesse d'hydrolyse de l'hydrocellulose n'est pas supérieure à celle du coton mercerisé et est notablement inférieure à celle des soies artificielles.

On pourrait attribuer la grande vitesse d'hydrolyse des soies artificielles à ce que leur molécule est plus fortement démolie que celle des hydratcelluloses, mais on peut aussi admettre qu'à chaque degré d'hydratation correspond une hydrocellulose, ce qui semble très vraisemblable, si l'on remarque que l'hydrocellulose provenant d'un coton mercerisé a un indice de cuivre beaucoup plus élevé que celle provenant du coton ordinaire.

Il existe un groupe d'hydratcelluloses qui se comportent d'une manière caractéristique vis-à-vis des acides. Tandis qu'un mélange d'anhydride acétique, d'acide acétique et d'un peu d'acide sulfurique transforme assez rapidement en acétate de cellulose le coton ordinaire et le coton mercerisé, la viscose est à peine attaquée par le mélange. Il doit en être de même avec la nitrocellulose qui se produit moins facilement avec la viscose qu'avec le coton ordinaire. D'après Cross, à qui on doit ces observations, la viscose a acquis des propriétés plus acides.

Au point de vue de la tenue vis-à-vis des alcalis, on doit distinguer au moins deux groupes d'hydratcelluloses : celles du type du coton mercerisé qui sont insolubles dans la soude, et celles du type des soies artificielles qui comme la viscose peuvent se dissoudre dans la soude à 30 p. 100. L'hydrocellulose, préparée par dissolution de la cellulose dans l'acide sulfurique concentré et précipitation par l'eau, est soluble dans la soude à 11 p. 100.

D'après Cross, les hydratcelluloses préparées en broyant la cellulose sont solubles dans les alcalis. Le blanchiment doit aussi agir sur la quantité des dérivés de la cellulose, hémicelluloses, solubles dans les alcalis.

La manière de se comporter avec les alcalis présente aussi des degrés avec les hydratcelluloses insolubles dans les alcalis. D'après le degré de la mercerisation, des quantités variables de soude sont absorbées. Il en est de même avec les solutions salines, iode dans iodure de potassium ou chlorure de zinc et les colorants basiques : pour ces derniers il y a diminution du pouvoir absorbant dans le cas des plus hauts degrés de mercerisation.

La constitution de ces hydratcelluloses est aussi peu établie que celle de la cellulose elle-même. On sait seulement qu'il y a fixation d'eau, comme l'analyse et les rendements dans le cas de la viscose l'ont démontré. Mais l'interprétation de cette fixation d'eau est en-

core très discutable. Mercer admettait, dans l'action de la soude sur le coton, une combinaison chimique : Vieweg est aussi du même avis. Mais, comme l'a montré Hubner, les sels donnent des phénomènes complètement analogues, et dans ce cas on ne saurait admettre une combinaison chimique, c'est-à-dire la formule d'un sel double. Il n'y a pas à faire intervenir la pression osmotique, d'autant plus que, d'après des recherches récentes, le cuticule lors de la mercerisation reste presque intact. Dans le cas des acides on peut admettre la formation d'éthers. Pour Cross, avec les acides forts comme l'acide sulfurique, il se produit une déshydratation, qui est suivie d'une hydratation. Cross et Bevan ont aussi admis un changement de constitution, une migration du groupe CO. On a vu plus haut que la viscose montre des propriétés acides.

Une question difficile à résoudre est celle de savoir s'il y a démolition de la molécule lors de l'hydratation. Quand on transforme la cellulose en viscose et celle-ci en hydratcellulose, il ne se produit pas de perte en produits solubles, comme cela arrive avec le chlorure de zinc. L'action prolongée des alcalis sur la cellulose semble déterminer un amoindrissement de la molécule, car la viscose produite dans de pareilles conditions est moins visqueuse et plus stable. Vieweg a aussi conclu, de ses mesures de soude absorbée, à une démolition de la molécule de l'hydrocellulose. Mais il est difficile d'admettre, avec une molécule amoindrie, une augmentation de solidité et d'élasticité pour le coton mercerisé. On a vu que la vitesse d'hydrolyse des diverses hydratcelluloses est de beaucoup supérieure à celle de la cellulose elle-même. Il existe bien nettement deux groupes d'hydratcelluloses : celui des soies artificielles se distingue par une vitesse d'hydrolyse beaucoup plus grande que celui du groupe du coton mercerisé.

L'avenir résoudra seul ces questions en litige. Pour le moment, il s'agit tout d'abord de savoir si la formation des hydratcelluloses est nuisible ou avantageuse. Pour les hydrates insolubles dans les alcalis, elle est nuisible certainement. Le coton mercerisé est à tous les points de vue un produit supérieur au coton non mercerisé, soit en teinture, soit pour la fabrication des explosifs et de la soie artificielle. Au contraire, les hydrates solubles dans les alcalis sont pour ces industries des sources de pertes. D'après Cross, les celluloses ont d'autant plus de valeur qu'elles sont moins solubles dans les alcalis.

Comment peut-on reconnaître les hydratcelluloses ? Il existe pour cela toute une série de méthodes. La plus simple et la plus rapide est celle de Hubner, qui consiste à déterminer le degré de mercerisation au moyen des solutions d'iode dans l'iodure de potassium ou le chlorure de zinc. Le coton trempé dans un de ces réactifs est bien lavé, et la coloration bleue qu'il prend est un bon moyen d'évaluation qualitative et jusqu'à un certain point quantitative.

L'estimation quantitative ne peut se faire que si, pour les hydratcelluloses à comparer, l'action superficielle est la même. Les fils floches et les fils fortement tordus, dans les mêmes conditions d'hydratation, donnent des nuances d'intensité différente à la teinture. Knecht l'a constaté en teignant avec de la benzo-purpurine et en dosant le colorant restant. Comme la superficie de la fibre fait varier la quantité de colorant fixé, on voit qu'il est nécessaire de comparer les fils de même qualité fil par fil et de tenir compte de la longueur des fibres.

On peut faire une objection à la méthode d'absorption de la soude de Vieweg. Il plonge les échantillons et les agite dans la soude étendue: la concentration de celle-ci est mesurée avant et après l'opération. Les différences observées sont de l'ordre des dixièmes de centimètre cube et l'intervalle de température de 5° (de 15° à 20°) modifie grandement l'absorption de la soude. La courbe montre qu'à 15° la combinaison avec la soude correspond à une concentration de 16 p. 100, et à 20° à une concentration de 20 p. 100. Il n'est pas extrêmement simple de maintenir une température constante dans l'appareil, et la méthode n'est valable qu'avec des concentrations de soude comprises entre 0 et 15 p. 100.

Cross a proposé sa réaction bien connue de la viscose, mais on peut objecter à ce procédé le peu de stabilité du produit. L'auteur avait de son côté proposé de distiller l'eau d'hydratation avec le toluène bouillant, mais il reconnaît que les résultats ne sont pas concordants. Il a eu recours alors à la méthode d'hydrolyse. On sait que l'hydrocellulose, bouillie longtemps avec un acide étendu, donne dans le même intervalle de temps plus de sucre que la cellulose ordinaire du coton. Hofmann a employé ce procédé pour savoir si la pergamyne est une hydratcellulose, mais on ignorait à ce moment qu'il y a une différence entre les hydro et hydratcelluloses.

Vignon a aussi fait quelques essais d'hydrolyse sur la cellulose précipitée de la solution cuprammonique, le coton mercerisé et l'hydrocellulose : ses chiffres ne concordent pas complètement avec ceux de l'auteur.

Cela peut s'expliquer par le fait que probablement Vignon a hydrolysé sans agitation du liquide et ne s'est occupé que des produits solubles de l'hydrolyse ; il n'a pas non plus fait l'hydrolyse avec les acides, pour établir les divers degrés d'hydratation. Comme le montre le tableau donné plus haut, les divers degrés de mercerisation s'établissent nettement. La méthode, en résumé, s'applique de la manière suivante :

Environ 3 grammes de substance sont bouillis pendant un quart d'heure avec une quantité donnée d'acide sulfurique, dans un appareil à reflux et en prenant soin d'agiter vivement. On neutralise ensuite le liquide chaud avec de la soude, on ajoute une quantité déterminée de liqueur de Fehling et fait bouillir encore un quart d'heure. On dose par voie électrolytique le cuivre formé, et rapporte le chiffre obtenu à 100 grammes de cellulose. Si l'on retranche du nombre obtenu l'indice de cuivre, c'est-à-dire le poids de cuivre exprimé en grammes qui représente le pouvoir réducteur de 100 grammes de la substance primitive, la différence représente le degré d'hydratation.

Plus la différence est grande et plus l'hydratation est forte, comme on l'a vu pour les soies artificielles et surtout pour le coton mercerisé.

Cette méthode est, d'après l'auteur, exempte des causes d'erreurs que présentent les autres méthodes. La surface de la matière mise en œuvre n'a pas une importance énorme : on ne mesure l'absorption ni d'un sel, ni d'un alcali, mais les produits d'une décomposition purement chimique.

CELLULOSE (Action du persulfate d'ammoniaque sur la), par M. **H. DITZ** (*Z. angew. Chem.*, 1909, p. 213).

Si l'on traite la cellulose en milieu neutre ou en milieu acide, par l'eau oxygénée ou par le persulfate d'ammoniaque en solution acide, on observe que ce dernier seul donne naissance à du peroxyde de cellulose et à de l'oxygène actif. En lavant les produits peroxydés à l'eau bouillante, on constate qu'une substance organique, probablement l'oxycellulose, entre en solution.

L'oxycellulose donne avec le réactif de Nessler une coloration grise ; avec l'hydrocellulose et la cellulose, cette coloration est très faible et très lente, et peut-être

faut-il l'attribuer à la présence de petites quantités d'oxycellulose contenues par l'hydrocellulose et la cellulose.

Lors de la formation du peroxyde de cellulose l'oxygène devient actif : avec le coton et la cellulose au sulfite, il se produit des quantités notables d'acide carbonique, mais en moindre quantité qu'avec la toile de lin ou le papier à filtre. On a déjà observé la formation simultanée de peroxyde et d'un produit aldéhydique (oxycellulose) lors des oxydations spontanées (éther éthylique). On n'a pas pu établir si la cellulose ou l'oxycellulose se transforment en peroxyde.

R.

HYDROCELLULOSE (Formation de l') au moyen de l'acide sulfurique, par MM. **G. BUTTNER** et **J. NEUMAN** (*Z. angew. Chem.*, 1908, p. 2609).

Les produits qu'on obtient par l'action des acides, et en particulier de l'acide sulfurique, ainsi que de beaucoup d'autres agents d'hydrolyse, sur la cellulose, sont compris sous le nom d'*hydrocelluloses*. Le premier en date a été découvert en 1879 par A. Girard qui, lui a assigné sa formule $C^{12}H^{22}O^{11}$ ou $(C^6H^{10}O^5)^2.H^2O$.

Cross et Bevan ont régénéré de la viscose un corps ayant pour composition $(C^6H^{10}O^5)^4.H^2O$. Bumke et Wolffenstein, au moyen de l'eau oxygénée, ont préparé une hydrocellulose $(C^6H^{10}O^5)^6.H^2O$. Taus décrit un produit, préparé par l'action de l'eau sur la cellulose, sous une pression de 20 atmosphères, qui aurait la remarquable composition $C^{12}H^{12}O^{14}$.

Les auteurs se sont limités à l'action de l'acide sulfurique et ont d'abord opéré d'après le procédé d'A. Girard.

1° 40 grammes de rubans de ouate (0,03 p. 100 de cendres) sont mis à digérer, pendant 14 heures, avec 326 grammes de SO^4H^2 de densité 1,463. On exprime bien et lave à l'eau. Comme, après vingt lavages environ, le coton présente encore une réaction acide, on le traite avec une solution étendue de carbonate de soude jusqu'à réaction neutre et lave, jusqu'à ce que le chlorure de baryum ne donne plus de précipité dans l'eau de lavage. Le produit séché à l'air ne diffère presque pas du coton primitif comme structure externe, mais les fibres sont devenues friables.

2° 30 grammes de ouate sont mis à digérer avec 200 grammes SO^4H^2 de densité 1,53, pendant 12 heures, à la température ordinaire. On exprime et traite comme ci-dessus. Le coton est plus altéré que dans le premier cas, et se déchire facilement dans les doigts. Il ne semble pas homogène, car certaines parties résistent mieux : à l'analyse, des échantillons donnent entre 41,1 et 46,3 p. 100 de carbone et entre 3,6 et 6,3 p. 100 d'hydrogène.

3° Dans ce troisième essai on a poussé plus loin encore l'action de l'acide. 30 grammes de ouate sont laissés en contact plusieurs jours avec 200 grammes de SO^4H^2 de densité 1,53 jusqu'à ce que le coton forme une solution colloïdale gélatineuse. On étend celle-ci avec précaution et le produit précipité est purifié par des lavages à l'eau et au carbonate de soude. L'analyse du produit séché à 100° donne des nombres qui ne cadrent avec aucune valeur de x dans la formule générale $(C^6H^{10}O^5)^x.H^2O$.

Le corps ainsi préparé est désigné généralement sous le nom d'*amyloïde* et est tenu pour identique avec l'hydrocellulose. Schwalbe, qui fait une différence entre l'hydrocellulose et les hydrates de cellulose, considère l'amyloïde comme un mélange de ces deux corps. Le produit obtenu se colorait en bleu foncé avec la solution d'iode dans l'iodure de potassium ou dans le chlorure de zinc.

N'arrivant par cette méthode à aucun résultat défini, les auteurs ont eu recours au procédé indiqué par Ulzer.

4° 50 grammes de ouate sont imprégnés avec une solution d'acide sulfurique à 4 p. 100, exprimés et laissés à l'air jusqu'à ce qu'ils soient secs, soit environ 4 jours. On chauffe ensuite à 75° pendant 8 heures dans une étuve doublée de carton d'amiante et bien close. Dans ces conditions il ne se produit pas de matières humiques. Après cette opération, la ouate n'a pas changé d'aspect, mais à la moindre agitation se réduit en poudre blanche. Celle-ci est soigneusement dépouillée de l'acide qu'elle renferme encore. En milieu acide, elle donne une solution colloïdale laiteuse, qui ne fournit pas de dépôt même après plusieurs jours, tandis qu'en milieu alcalin elle perd ses propriétés colloïdales. L'analyse donne des nombres, qui correspondent exactement à la formule $(C^6H^{10}O^5)^6.H^2O$.

Pour bien établir quelles modifications cette hydrocellulose subit, quand on la soumet à nouveau à l'action de l'acide sulfurique, on l'a traitée avec SO^4H^2 coupé 1 : 1, pendant 3 jours, et on a fait bouillir 4 heures au moyen d'un courant de vapeur d'eau, lavé soigneusement et séché. Aucune modification ne s'est produite, comme en témoigne l'analyse.

5° L'essai n° 4, répété dans des conditions identiques, a donné un résultat surprenant, car le produit obtenu a pour composition $(C^6H^{10}O^5)^3.H^2O$.

Un traitement de 4 heures de ce corps par l'acide sulfurique étendu et chaud, n'a produit aucun changement dans un cas, et dans un autre cas a modifié le corps de manière que la formule se rapproche de $(C^6H^{12}O^5)^2.H^2O$.

6° Un dernier essai fait avec du papier à filtrer de Schleichler et Schull, traité comme précédemment, a redonné la formule $(C^6H^{12}O^5)^6.H^2O$.

On voit donc qu'en traitant la cellulose par l'acide sulfurique il se forme des dérivés difficiles à identifier, mélanges probablement d'hydrocellulose, d'oxycellulose et de cellulose non transformée. Si l'on opère dans des conditions spéciales, bien définies, on obtient des hydrates de cellulose, dont la formule générale est $(C^6H^{12}O^5)^x.H^2O$. La cellulose subit donc divers degrés d'hydratation, comme l'ont montré différents auteurs. Mais ces conditions précises de formation de chacun des dérivés ne sont pas encore fixées définitivement.

Les propriétés des hydrocelluloses sont les suivantes, d'une manière générale. L'hydrocellulose est constituée par une poudre complètement blanche, qui a le toucher du sable, et est très résistante à l'action des acides et des alcalis. L'acide sulfurique étendu, même à l'ébullition, ne la modifie pas ordinairement, mais il y aurait lieu de vérifier si elle ne produit pas le passage d'un degré d'hydradation à l'autre, dans certaines conditions déterminées. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré à froid et dans l'acide nitrique fumant. La potasse et la soude, même à l'ébullition, ne font que la colorer en jaune. Elle est soluble dans la liqueur cuprammonique. Si on la traite par l'anhydride acétique, additionné d'un peu d'acide sulfurique concentré, il se produit une réaction énergique et elle entre en dissolution. L'eau précipite l'acétate de cellulose formé sous la forme de flocons opalins, blancs ou bleutés. L'hydrocellulose est colorée en bleu par la solution d'iode dans l'iodure de potassium ou le chlorure de zinc : elle réduit la liqueur de Fehling et la solution ammoniacale de nitrate d'argent. L'oxydation qui, d'après A. Girard, se produit facilement à 50°, en donnant des substances humiques solubles dans l'eau, ne se produit pas en réalité. Si l'hydrocellulose est complètement pure, elle supporte une

température supérieure à 100°, sans subir la moindre modification. Si elle renferme encore des traces d'acide sulfurique libre, elle se décompose assez rapidement, quand on la chauffe. Enfin, comme Koerner l'a montré, elle se transforme plus rapidement en glucose, que la cellulose ordinaire, et elle donne le produit intermédiaire de la saccharification de la cellulose. Aussi la cellulose hydratée donne-t-elle un rendement beaucoup plus considérable en sucre fermentescible.

R.

CELLULOSE Sur les hydrates de), par MM. **H. OST** et **F. WESTHOFF** (*Chem. Zeit.*, 1909, p. 197).

Cross et Bevan ont donné le nom d'*hydrates* aux modifications de la cellulose, qui, outre l'eau hygroscopique, dépendant des conditions atmosphériques, renferment de l'eau d'hydratation, laquelle dépend de modifications dans la constitution de la molécule et se trouve plus fortement fixée que l'eau hygroscopique. Ils ont indiqué, pour le coton mercerisé, la formule $(C^6H^5)^2.H^2O$, et pour la cellulose régénérée de la viscose $(C^6H^{10}O^5)^4.H^2O$. D'autre part, dans le cas des hydrocelluloses, la cellulose est entrée d'une façon permanente en combinaison chimique avec l'eau pour former de nouveaux dérivés, et de pareils produits ne peuvent être appelés des hydrates, que dans le même sens que les dextrines, maltose, etc., peuvent être appelés des hydrates d'amidon.

Schwalbe a cherché à différencier l'eau hygroscopique et l'eau d'hydratation, en admettant que la première est complètement enlevée à 105°, tandis que la seconde ne s'en va qu'à la température d'ébullition du toluène ; mais cette distinction a été reconnue sans valeur. Une série d'essais à 110°, 120°, 125°, 130° et 135° ont donné pour résultats que le coton mercerisé renferme considérablement plus d'eau hygroscopique que le coton non mercerisé ou la cellulose préparée en traitant le coton par l'acide sulfurique étendu. La méthode de séchage à l'air a été contrôlée par le séchage dans un courant d'acide carbonique et sur le pentoxyde de phosphore. Ces résultats furent aussi confirmés par la distillation des celluloses avec le toluène et le xylène : il ne fut pas dosé plus d'eau que dans le cas du séchage à l'étuve. Un grand nombre d'analyses élémentaires ont permis d'établir que le coton non mercerisé et le coton mercerisé et séché à 120°-125° possèdent tous les deux la formule $(C^6H^{10}O^5)^n$. Les auteurs ont aussi vérifié les résultats de Schwalbe, qui a trouvé que les deux sortes de coton réduisent de la même manière la liqueur de Fehling.

La cellulose provenant des solutions fraîchement préparées de viscose et séchée à 120°-125° a la même formule, tandis que celle qui provient de solutions vieilles de 3 à 4 semaines, a été trouvée avoir fixé peu à peu de l'eau de combinaison.

La cellulose mercerisée a été reconnue pour s'acétyler plus lentement que la cellulose non mercerisée. La cellulose mercerisée n'est pas attaquée même à l'ébullition, si l'on opère sans acide sulfurique, tandis que les hydrocelluloses s'acétylent simplement en présence d'anhydride acétique et d'acide acétique glacial bouillants.

Ces résultats ne s'accordent pas avec ceux de Cross et Bevan, relatifs aux formules de la cellulose provenant des solutions de viscose, qui ont été données plus haut.

R.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de production de l'aniline, de ses homologues et produits de substitution (*Act. Gesell., Berlin*) (B. F. 397485, 25 février 1908-8 mai 1909).

200 p. chlorobenzène.
600 p. ammoniaque à 25 p. 100.
25 p. sulfate de cuivre

sont chauffées, 20 heures, en vase clos à 180°-200° C. L'aniline est isolée par la vapeur d'eau.

85 p. chlorobenzène *p*-sulfonique
400 p. ammoniaque à 25 p. 100
5 p. chlorure de cuivre

sont chauffés, 12 heures, à 170° C.

On sature par le carbonate de soude, élimine l'ammoniaque par distillation, sépare par filtration les composés de cuivre et concentre la solution filtrée. L'acide sulfanilique cristallise.

Procédé de production de la para-phénylène diamine ainsi que de ses homologues et produits de substitution [*Act. Gesell.*] (B. F. 399443, 24 février 1908-7 mai 1909).

150 p. dichlorobenzène
750 p. ammoniaque à 25 p. 100
20 p. sulfate de cuivre

sont chauffées, en vase clos, 20 heures, à 170°-180° C.

On élimine l'excès d'ammoniaque, et isole la *p*-phénylène diamine, comme d'habitude. Avec le *p*-dichlorobenzène sulfonique, on a la *p*-phénylène diamine sulfonique, etc.

Procédé de production du p-aminophénol et de ses dérivés (*Act. Gesell*) (B. F. 397524, 26 février 1908-10 mai 1909).

50 p. *p*-chlorophénol
370 p. ammoniaque à 25 p. 100
3 p. sulfate de cuivre

sont chauffées, en vase clos, 12 heures, à 140° C.

On isole l'aminophénol en ajoutant du sulfite et du carbonate, éliminant l'ammoniaque par distillation. Par filtration, on recueille le *p*-aminophénol.

CAMPHRE. — Procédé pour la préparation du bornylène du pinène droit (*Kondakoro*) (B. F. 397161, 8 décembre 1908-30 avril 1909).

Traitement des huiles volatiles, renfermant du pinène droit, par l'acide chlorhydrique.

Le chlorhydrate droit formé, chauffé, à 190°-200° C, avec un méthylate ou éthylate alcalin se transforme en bornylène.

MATIÈRES COLORANTES

AZOIQUES. — Production de colorants insolubles dans l'eau (*Badische*) (1re add. 10.164, du 5 décembre 1908-12 mai 1909, au B. F. 373575).

Les colorants : nitrochloranilines + β-naphtol du brevet

principal sont un peu solubles dans l'huile, ce qui est préjudiciable, pour certains usages.

Ceux obtenus avec la 2 chloro-4-nitro-5-toluidine ou la 3-4 dichloro-6-aniline, n'ont pas cet inconvénient.

La 2 chloro-4-nitro-5-toluidine, non encore décrite, est obtenue par nitration de la 2 chloro-5-acétyltoluidine, saponification et séparation de l'isomère, 2 chloro-6-nitro-5-toluidine, qui prend naissance en même temps ; elle fond à 158-159° C.

Production de nouvelles matières colorantes azoïques teignant sur mordant [*F. Bayer*] (B. F. 396833, 27 novembre 1908-21 avril 1909).

Ex. Ac. picramique + *p*-amino-chlorophénol. Le colorant formé teint la laine sur bain additionné de bichromate, ou chromée au préalable.

Production de nouveaux colorants azoïques [*Bayer*] (B. F. 396949, 1er décembre 1908-24 avril 1909).

Colorants dérivés de la para-nitraniline-*o*-sulfonique. Ils teignent la laine en rouge violet, en violet, en bleu et en noir, selon la nature du deuxième composant.

Mode de production de nouvelles matières colorantes azoïques teignant sur mordant [*F. Bayer*] (B. F. 397577, 21 novembre 1908-11 mai 1909).

Combinaison des diazo de l'*o*-aminophénol ou des *o*-aminocrésols, chlorés ou nitrés, avec la *m*-oxydiméthylaniline. Les couleurs teignent la laine, sur bain additionné de bichromate, en nuances allant du rouge brun au bordeaux et au noir.

Procédé pour la production de matières colorantes tirant directement sur le coton [*F. Bayer*] (B. F. 397613, 18 décembre 1908-13 mai 1909).

On combine les tétrazo *para*-diamines avec 1 mol., 1 acidylamino-8-naphtol mono, di ou polysulfonique, et 1 mol. *m*-diamine monoacétylée ayant une place para-libre vis-à-vis du groupe amino-libre.

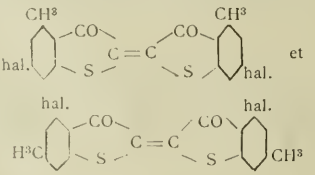
Ex. Dianisidine { acétylamino-naphtol 4-6 disulfonique. / acétylamino 2 aminotoluène.

Le colorant teint directement le coton en violet.

Par diazotage sur la fibre et développement avec le β-naphtol, la nuance passe au bleu verdâtre.

INDIGO. — Procédé de fabrication de matières colorantes rouges formant cuve [*Meister*] (B. F. 397796, 7 mars 1908-17 mai 1909).

Le thioindigo ayant des groupes méthyle en *méta* du soufre possède des propriétés particulières. Il en est de même pour les diméthylthioindigo dihalogénés :



En partant du chloronitrotoluylique que l'on réduit par le sulfure et dont on remplace le groupe NH^2 par S, on a un colorant teignant sur cuve, la laine et le coton en rouge semblable au rouge d'alizarine et résistant bien au savon.

Procédé de préparation de produits de substitution bromés du bromo-naphtylindigo [*Meister*] (B. F. 397751, 5 mars 1908-mai 1909).

On arrive à bromer le β-naphtylindigo, sans le détruire, comme il est indiqué dans la littérature, en le mettant en suspension dans le tétrachlorure de carbone.

15	parties	β-naphtindigo dans
500	—	tétrachlorure de carbone, on ajoute
13	—	de brome

Après avoir remué 24 heures, à la température ordinaire, on filtre, lave au tétrachlorure et fait sécher. On fait alors bouillir avec 10 parties solution bisulfitique et 100 parties d'eau, on filtre, lave et fait bouillir avec de l'alcool jusqu'à coloration vert pur. Le produit correspond, à peu de chose près, au monobromo β-naphtylindigo.

Sur cuve à l'hydrosulfite, il teint le coton en vert plus vif et plus solide que le bromo-naphtindigo.

En employant 53 parties de brome et faisant bouillir 36 heures, à reflux, on arrive au dibromo β-naphtylindigo. Sur cuve, il teint le coton vert pur.

Enfin en introduisant 15 parties β-naphtindigo dans 100 parties de brome refroidi à 0° C., on arrive au tribromo. β-naphtylindigo, qui, sur cuve à l'hydrosulfite, teint le coton en vert clair.

Préparation à base des leucodérivés de colorants indigotiques [*Badische*] (B. F. 396794, 25 nov. 1908-20 avril 1909).

On délaye :

667	kilogrammes	tourteau d'indigo blanc à 75 p. 100
283	—	glycérine
50		poudre de zinc

La masse visqueuse, qui résulte du mélange, supporte la chaleur des tropiques sans s'altérer. Elle permet d'alimenter une cuve à fermentation, sans aucune autre addition, ce qui n'est pas le cas des préparations du B. F. 360658.

ANTHRACÈNE. — Production d'urées de la série de l'anthraquinone [*Ind. chim. Bâle*] (B. F. 397444, 24 fév. 1908-7 mai 1909).

Action de l'oxychlorure de carbone sur les mono et diamino-anthraquinones.

Ex. 1 : Dans 4 parties bromo-amino-anthraquinone, 100 parties nitrobenzène chauffés à l'ébullition, on introduit l'oxychlorure de carbone; l'urée formée se dépose en petits cristaux jaunes, que l'on sépare par filtration.

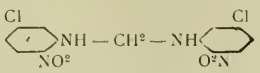
Sur cuve à l'hydrosulfite, la β.-β. dianthraquinonylurée teint le coton non mordancé en rouge brun virant au jaune pur solide par l'action de l'air.

L'urée de la diamino-anthraquinone teint le coton sur cuve en rouge virant à l'air au jaune orange.

DIVERS. — Produit de condensation propre à la production de laques colorées [*Badische*] (B. F. 396917, 30 nov. 1908-24 avril 1909).

La 3 chloro 6 nitraniline et la formaldéhyde chauffées

en vase clos à 70-80° C., fournissent un produit ayant pour formule :

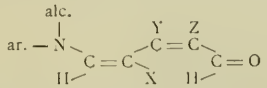


et qui est d'un jaune intense. Il se prête très bien à la fabrication de laques.

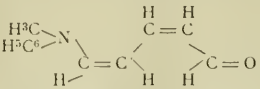
Production de couleurs basiques [*Bayer*] (1re addition 10107, du 23 nov. 1908 au 1er mai 1909, au B. F. 395793).

Condensation de certaines aldéhydes, avec une seule molécule de déhydroindol ou de phenmorpholine.

Les aldéhydes dont on part ont la formule générale :



Par exemple, 187 parties de l'aldéhyde :



500 parties alcool.
200 — ac. acétique à 30 p. 100.
133 — dihydro. α méthylindol.

sont chauffées 4 heures au bain marie.

Après distillation de l'alcool, la couleur se sépare en aiguilles rouges; teignant le coton mordancé au tannin en bleu écarlate.

TEINTURE

Procédé et appareils pour teinture des velours ou autres tissus à poil, au moyen de poudres colorées [*J.-M. Chareun*] (B. F. 396996, 10 février 1908-26 avril 1909).

L'opération du poudrage est effectuée sur la machine montrée, figures 1 et 2; elle se compose d'un bâti *a*, qui est surmonté d'une table horizontale *b*, et qui porte à l'avant et à l'arrière des coussinets *c*, destinés à supporter les axes des rouleaux *d* et *e*, servant au déroulage et à l'enroulage du tissu à traiter. Entre les pieds du bâti et en dessous de la table *b* et des rouleaux *d*, *e*, se trouve un couloir *f* en tôle, destiné à recueillir l'excédent de poudre rejeté par les organes travailleurs pendant la marche de la machine. Ces organes comprennent : 1° une règle *g*, en bois ou autre matière, disposée à l'avant de la machine transversalement au tissu, et maintenue en place par deux guides *h*, fixés au bord de la table *b*; 2° des brosses *i* et *j*, également disposées transversalement au tissu, les brosses *j* sont fixes et maintenues en place par des guides *k*, tandis que la brosse *i* est animée d'un mouvement alternatif dans un sens perpendiculaire au mouvement d'avance du tissu *t*; ce mouvement alternatif peut être obtenu mécaniquement par un dispositif approprié. La règle *g* et les brosses *j* ont un poids déterminé pour qu'elles appuient sur le tissu d'une manière suffisante pour l'effet à obtenir.

Voici le fonctionnement de cette machine : le tissu à traiter étant enroulé sur les rouleaux, le poil en dehors et le bout de la pièce étant fixé à des cordons ou à une bande d'étoffe déjà enroulée sur le rouleau de réception *e*, on fait tourner ce dernier pour engager l'extrémité de la pièce *t* entre la règle *g* et la table *b*. A ce moment on étend sur ce tissu, en avant de la règle *g*, une certaine quantité de poudre colorée représentée en *l*, figure 1. Ceci fait, on met la machine en marche, le tissu *t* s'engage alors sous les brosses *j*, pour aller s'enrouler sur le rouleau *d*. Pendant ce mouvement d'avance, le tissu, en passant sous le tas de poudre *l*, se charge d'une couche de poudre colorée dont l'épaisseur est limitée par son passage sous la règle *g*, cette poudre est ensuite répartie uniformément sur toute la surface du tissu par l'action combinée de la brosse mobile *i* et des brosses fixes *j*. L'opération se continue ainsi pendant tout le déroulage de la pièce de tissu, il suffit seulement d'alimenter à intervalles réguliers le tas de poudre *l*.

Quand l'opération de poudrage est terminée, on enlève le rouleau *e*, garni de la pièce poudrée, et on le porte sur la machine montrée figures 3 et 4, où il est placé à l'avant, son axe reposant sur des coussinets *m*; le rouleau *d*, qui est dégarni, est ensuite placé à l'arrière de cette même machine pour servir à l'enroulage de la pièce *t*. Cette machine est formée par une sorte de caisse rectangulaire dont les côtés transversaux sont surmontés d'une baguette de verre *n* sur laquelle passe le tissu à son entrée et à sa sortie. Les côtés latéraux portent d'une part les coussinets *m* supportant les rouleaux *d*, *e* et d'autre part des paliers dans lesquels tournent les axes de deux batteurs ou moulinets *p*, *s* et d'une brosse cylindrique *q*. Les batteurs *p*, *s* sont formés par deux volants *p*, réunis par un nombre variable de barres *s*, réparties régulièrement sur la circonférence des volants. Les batteurs, la brosse cylindrique et le rouleau d'enroulage sont commandés l'un par l'autre au moyen d'un train d'engrenages.

Quand cette machine est en marche, le tissu est frappé alternativement par les barres *s* des batteurs, ce qui a pour résultat de faire sortir du tissu l'excédent de poudre emmagasiné, qui retombe dans un couloir *r*, disposé à la partie inférieure de la machine, où elle est recueillie pour servir à nouveau si elle n'a pas reçu d'impuretés. Lorsque cette opération de dépoudrage du tissu sera suffisante, dans certains cas, par l'action seule des batteurs, on fera passer le tissu le poil en dessus, dans ce cas on n'utilisera pas la brosse circulaire *q*, mais quand on devra procéder à un dépoudrage plus énergique, on fera passer le tissu le poil en dessous, ce qui permettra de compléter l'action du battage par un brossage au moyen du rouleau-brosse *q*.

La troisième opération consistant dans le mouillage du tissu poudré est faite sur l'appareil représenté figure 5. Le mouilleur est constitué par une règle *x*, entourée d'un tissu spongieux *y*, de la flanelle par exemple ce mouilleur repose dans une bacholle 3, alimentée de benzine par le réservoir 2, au moyen d'un tube 3, raccordé à un robinet 4, fixé au réservoir. De chaque côté de la bacholle se trouvent deux rouleaux 5, destinés à supporter le tissu pendant l'opération. Ce dernier se déroule du rouleau *d*, passe sur un des rouleaux 5, puis sur la partie supérieure du mouilleur où il s'humecte complètement de benzine, ensuite il passe sur le deuxième rouleau 5 pour s'enrouler en dernier lieu sur le rouleau *e*, qui reçoit un mouvement de rotation en sens convenable par un mécanisme approprié.

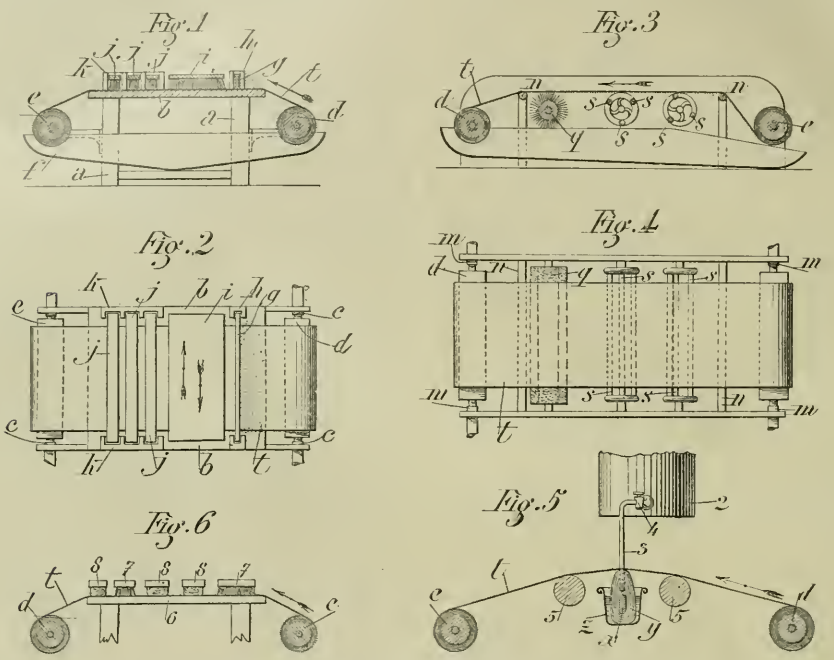
Le rouleau *e*, portant la pièce de tissu ainsi garnie de poudre et mouillée par les appareils précédents, est monté sur l'appareil représenté figure 6 qui est composé simplement d'une table 6, sur laquelle passe le tissu *t*, le poil en dessus.

Des brosses 7 et des tampons 8, animés chacun d'un

mouvement alternatif, les uns dans un sens parallèle au tissu, les autres dans un sens perpendiculaire, frottent ce tissu de manière à répartir du mieux possible la poudre sur toute sa surface et à la faire humecter à son tour par la benzine dont est imprégné le tissu.

Cette poudre se dissout sous l'action de la benzine, et la matière colorante qui a servi à la teindre se dépose sur le tissu et teint à son tour ce dernier par capillarité, la benzine servant de véhicule à la matière colorante.

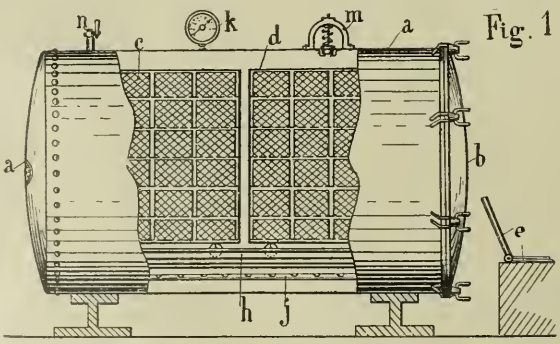
Le tissu ainsi traité est ensuite étendu dans un séchoir un temps suffisant à l'évaporation complète de la benzine, après quoi il subit les opérations connues de finissage.



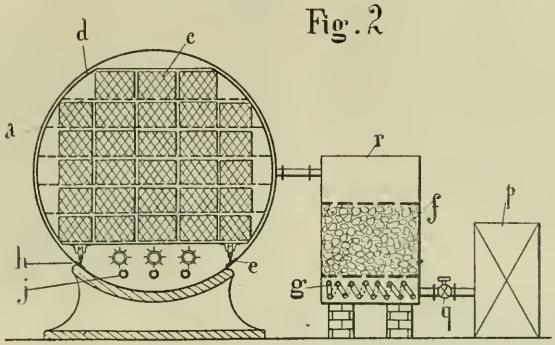
Machine à teindre les velours au moyen de poudres colorées.
Fig. 1, élévation coupe; fig. 2, plan; fig. 3, élévation coupe de la machine à enlever l'excédent de poudre; fig. 4, plan; fig. 5, appareil mouilleur; fig. 6, appareil répartisseur de la poudre.

Procédé et appareil de séchage spécialement applicables aux bobines et canettes [*H. Lhuillier*] (B. F. 397108, 13 février 1908-29 avril 1909).

La chambre close est formée par une cuve horizontale *a*, dont le couvercle *b* peut être soulevé pour y faire pénétrer facilement les bobines *c* disposées par étages sur les chariots *d* roulant sur des rails *e* situés dans le fond de la cuve et qui se raccordent avec des rails situés à l'extérieur. Une tuyauterie convenable raccorde la



cuve avec une pompe aspirante et refoulante *p*. Par le fait de la compression de l'air dans la cuve, l'air est déjà chauffé, mais sa température peut être augmentée au moyen d'un réchauffeur intermédiaire *r*, dans lequel on a intercalé un lit de matières filtrantes *f* compris entre deux plateaux perforés pour arrêter les huiles et autres impuretés dont l'air pourrait être chargé au sortir de la pompe. Le chauffage de l'air dans le réchauffeur est opéré par des tuyaux en serpentin *g*. Dans le fond de la cuve se trouvent également des tuyaux à ailettes *h* pour le cas où on voudrait chauffer l'air directement dans la cuve et augmenter ainsi le degré de chauffage. Au-dessous des tuyaux à ailettes se trouvent des tuyaux *j* perforés en dessus, destinés à permettre de re-



Appareil de séchage pour les bobines.
Fig. 1, coupe longitudinale; fig. 2, coupe transversale.

fouler de l'air froid dans la cuve et de restituer aux matières en traitement le degré d'humidité désiré. La cuve et ses accessoires sont d'ailleurs munis des divers organes nécessaires pour le fonctionnement, tels que manomètre *k*, soupape de sûreté *m*, robinet à air *n*, robinet à trois voies *q* permettant l'introduction d'air froid dans la cuve, etc.

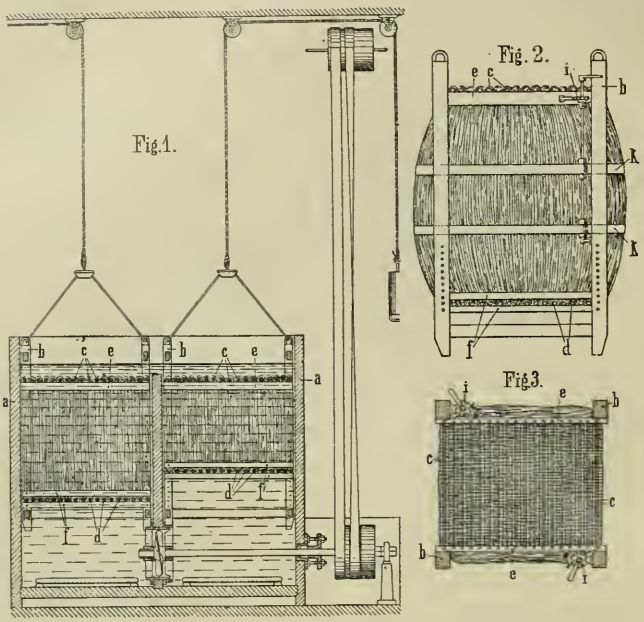
Procédé et dispositif pour teindre le fil en écheveaux (*E. Esser et Cie*) (B. F. 397189, 8 déc. 1908-30 avril 1909).

Dans les compartiments de la cuve de teinture *a*, on introduit des châssis porteurs *b* amovibles, en métal, bois, ou autre matière, dans lesquels les écheveaux de fil sont suspendus sur des bâtons *c* et *d*, verticalement par exemple. Les différents écheveaux sont rangés sur des bâtons, ronds de préférence, dont les extrémités ont des dimensions transversales telles que la densité voulue des fils, établie par l'expérience, soit obtenue lorsque les extrémités des bâtons se touchent. Ces bâtons *c* et *d*, en vue de la suspension, sont juxtaposés soit sur des barreaux porteurs *e* et *f*, soit dans les rainures *g* et *h* du châssis ou de la caisse ouverte haut et bas; dans l'un ou l'autre cas, les barreaux porteurs peuvent être déplacés (fig. 1-3), ou bien on ménage un certain nombre de rainures les unes au-dessus des autres, afin de pouvoir placer les bâtons à des hauteurs plus ou moins grandes dans le châssis suivant la longueur des écheveaux de fil. Dans le cas où il est fait usage des barreaux porteurs (fig. 1), les bâtons inférieurs *d* doivent être placés entre deux barreaux *f*. Les bâtons couverts de fil, de la façon indiquée, sont pressés les uns contre les autres dans le châssis, de façon à se toucher, jusqu'à ce que tout le châssis soit garni de fil. Si l'on trouve plus avantageux d'employer, en guise de châssis porteur, une caisse ouverte haut et bas, on fait en sorte que, pour l'introduction du fil, une paroi latérale de cette caisse soit démontable ou soit montée sur charnières. Dans ce cas, la caisse remplie contient un bloc légèrement serré, suivant détermination expérimentale, d'écheveaux de fil disposés verticalement. Ce bloc présente en toutes ses parties une densité de fil régulière, qu'il serait difficile de surpasser; grâce aux bâtons maintenus dans les rainures-guides des parois latérales, le fil n'est pas dérangé pendant l'opération de la teinture. Ces caisses ouvertes haut et bas et parfaitement remplies sont introduites dans la cuve de teinture, paroi contre paroi.

Si les bâtons porteurs de fils sont placés dans un châssis porteur non muni de parois latérales, leur réunion est assurée, haut et bas, par des frotteurs ou autre dispositif; la partie médiane renflée des fils, qui naturellement dépasse le châssis, est maintenue, pendant l'immersion de ce dernier dans la cuve, par des cordons *k* convenablement disposés et qui peuvent être serrés au moyen de treuils *i*. Les cordons, respectivement les treuils *i*, sont maintenus dans leur position par un mécanisme à rochets et à cliquets. Lorsque les châssis garnis de fil sont introduits dans la cuve, on peut desserrer les treuils et lâcher les cordons de telle façon que le fil joigne, de tous côtés, les parois de la cuve et soit ainsi baigné, de toute part, par le bain circulant.

Ainsi qu'il a été dit, les écheveaux de fil ne sont pas tendus sur les bâtons, mais présentent un jeu suffisant pour pouvoir se déplacer en bloc vers le haut ou vers le bas sous l'action du courant réversible du bain. De cette façon, suivant le sens de circulation du bain de teinture, la partie supérieure ou la partie inférieure du fil disposé sur les bâtons est soulevée de ceux-ci, ce qui produit une teinture régulière en tous les points. On peut avoir recours à une disposition spéciale pour assujettir ou fixer les châssis placés dans la cuve, dans le but d'empêcher tout déplacement de ceux-ci pendant la circulation du bain. La disposition décrite des écheveaux de fil, surtout dans la caisse, présente l'avantage que la perméabilité reste partout régulière et ne se modifie pas pendant la teinture; de cette manière il ne peut se produire involontairement aucune compression

ni aucun relâchement du fil pendant la teinture, au détriment de la qualité et de la solidité du fil aussi bien que de son aspect. Il y a lieu de rappeler que les écheveaux de fil peuvent également être suspendus entre les bâtons dans une position différente de la position verticale. Le point capital consiste en ce que les écheveaux de fil sont disposés dans le sens de la circulation du bain de teinture, et sont maintenus réunis par la caisse porteuse, ainsi qu'il a été décrit.



Appareil à teindre les écheveaux.
Fig. 1, coupe; fig. 2, vue de côté, le châssis porteur retiré; fig. 3, plan.

Dispositif pour la teinture, le blanchiment et autres opérations équivalentes des matières textiles, à bain circulatoire [*H. Schirp*] (B. F. 397252, 30 nov. 1908-4 mai 1909).

L'objet de la présente invention consiste dans un dispositif pour la teinture, le blanchiment et autres opérations équivalentes, des matières textiles, suivant lequel on peut, au moyen d'une pompe, donner au bain un mouvement circulatoire ininterrompu, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, au travers du bac à double fond qui contient la matière textile, lequel sera dénommé ci-après cuve à matière, et d'un espace spécial pour le bain, lequel sera dénommé ci-après cuve à liquide.

Dans les dispositifs connus de ce genre, le bain peut uniquement être forcé de bas en haut et par contre aspiré de haut en bas dans la cuve de teinture, c'est-à-dire au travers de la matière textile; l'objet de l'invention se distingue de ceux-ci par le fait que, dans ce dernier, le bain peut également être forcé de haut en bas au travers de la matière à teindre, tout en permettant à l'aspiration de se produire, comme dans les installations antérieures.

A cet effet la cuve de teinture est munie d'un couvercle à fermeture hermétique et la disposition est telle que le tuyau par lequel s'effectue le passage du bain de la cuve à liquide à la cuve à matière peut communiquer hermétiquement avec l'espace qui se trouve au-dessus de cette matière de même qu'avec celui qui se trouve au-dessous. Les effets complémentaires de la pompe qui fait circuler le bain, c'est-à-dire la compression et l'aspiration du liquide alternant à volonté dans les deux sens au travers de la masse à teindre, accélèrent très notablement l'opération de la teinture; en outre la matière est imprégnée par le bain plus également et plus complètement qu'il ne se produit dans les installations antérieures dans lesquelles le liquide ne peut être aspiré ou comprimé que dans un sens au travers de la matière.

Le dessin représente, à titre d'exemples, l'objet de l'invention suivant deux variantes d'exécution, qui ne diffèrent l'une de l'autre que par le système de circulation du bain.

La figure 1 représente en coupe longitudinale le dispositif conforme à la première variante, et

La figure 2 le montre en plan supérieur;

La figure 3 représente le dispositif suivant la deuxième variante en élévation avec coupe partielle sur la ligne A A de la figure 4; et

La figure 4 le montre en plan supérieur.

Le dispositif consiste en un bac rectangulaire 1, divisé par une cloison transversale 2 en une cuve à liquide 3 et une cuve à matière 4 (fig. 1). Cette dernière comporte, à une distance appropriée au-

dessus du fond proprement dit 5, le faux fond 6 perforé, sur lequel la matière à teindre se trouve comprimée par un couvercle compresseur perforé 7. Une ouverture 9, ménagée à la partie inférieure de la paroi 2 et munie d'un tiroir d'occlusion 8, fait communiquer l'espace 10 qui subsiste sous le fond perforé avec la partie inférieure 12 de la cuve à liquide 3 séparée de ce dernier par un faux fond 11. Cette cuve renferme la pompe 13, qui, lorsque le tiroir 8 est ouvert, amène le bain dans la cuve 4 par le tube de compression en col de cygne 14. La cuve 4 est fermée à sa partie supérieure par un couvercle hermétique 15, et le tube 14 est relié amoviblement à ce dernier, en sorte que le bain peut être forcé de haut en bas au travers de la matière. En même temps la pompe aspire le bain de l'espace 12 et de l'espace 10 relié à ce dernier qui se trouve sous le faux fond perforé 6, de manière à forcer le bain à une circulation ininterrompue.

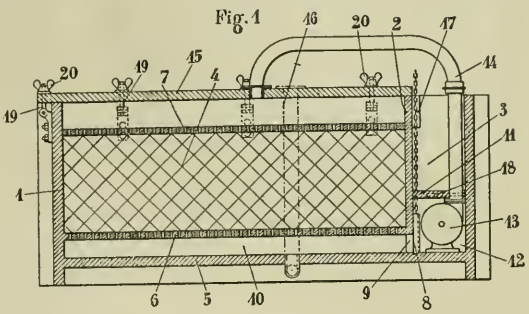
Si l'on veut, au contraire, comprimer ou aspirer le bain en sens inverse, c'est-à-dire de bas en haut au travers de la matière, on relie le tube en col de cygne 14 au tube 16 disposé latéralement à côté du bac de teinture et aboutissant à l'espace 10, on ferme l'orifice de communication 9 au moyen du tiroir 8 et l'on établit la communication entre la partie de la cuve à matière 4 qui se trouve au-dessus de cette dernière et la cuve à liquide 3, et entre cette dernière et l'espace 12, en ouvrant les tiroirs 17 de la paroi transversale 2 et le tiroir 18 de la paroi intermédiaire 11. Le bain est alors envoyé par pression, grâce à la pompe, au travers du tuyau de refoulement 14 et du tube 10 de bas en haut de la cuve de teinture, il traverse la matière et s'écoule par les ouvertures supérieures 17ᵃ de la paroi transversale 2 laissées ouvertes, dans la cuve à liquide 3 et de là par l'orifice du faux fond 11 à la pompe, d'où il recommence le même cycle.

Si, au cours de cette opération, le bain doit en même temps être aspiré au travers de la matière, on ferme hermétiquement la cuve à liquide à sa partie supérieure au moyen du couvercle.

Suivant la variante d'exécution que représentent les figures 3 et 4, les cuves à matière 4 et à liquide 3 sont constituées par des récipients séparés. La première est également ici fermée hermétiquement à sa partie supérieure par un couvercle 15 maintenu par des boulons articulés à rabattement 19 et des écrous à ailettes 20. Les deux récipients sont reliés l'un à l'autre par des conduites 21, 22, munies de robinets à trois voies 23, 24. La conduite 21 relie l'espace 10 ménagé entre le fond 5 et le faux fond perforé 6, à la partie inférieure de la cuve à liquide, tandis que la conduite 22 relie l'espace subsistant au-dessus de la matière, à la partie supérieure de la cuve à liquide. Les deux robinets à trois voies sont reliés l'un à l'autre et au tuyau de refoulement 26 d'une pompe 13, au moyen d'une pièce 25 en forme de T. Le tube d'aspiration 27 de la pompe est fixé à la cuve à liquide.

On peut, grâce à une position appropriée des robinets 23, 24, provoquer le refoulement du bain au moyen de la pompe par le robinet 23, de bas en haut au travers de la matière et son retour à la cuve à liquide par le robinet 24. On peut, en sens inverse, et grâce à une autre position des robinets, forcer le bain par le robinet 24 de haut en bas au travers de la matière et le faire revenir dans la cuve à liquide par le robinet 23.

Si l'on ferme hermétiquement la cuve à liquide à sa partie supérieure, la pompe aspirera en même temps le bain au travers de la matière. Les deux robinets à trois voies peuvent être reliés l'un à l'autre par une tringle ou par tout autre moyen mécanique, de telle sorte qu'en tournant l'un des robinets on fait en même temps tourner l'autre d'une manière correspondante.



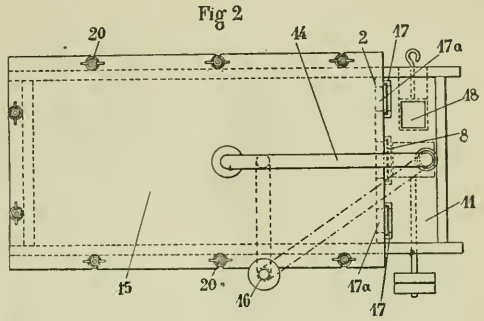


Fig. 1 et 2.

Machines à teindre à guindres indépendants [*C. Corron*] (B. F. 397798, 7 mars 1908-17 mai 1909).

Entre les barques 1 et 2 est disposée, sur deux rangées parallèles, une série de pots de presses hydrauliques 3, 3′, 3″, portant chacun un guindre, 4, 4′, recevant les écheveaux.

Un arbre 5, situé entre les deux rangées de presses et animé d'un mouvement de rotation alternatif, commande les guindres et leur imprime les mouvements de lise et de gaçage de la façon suivante :

Cet arbre 5 est muni d'une série de vis sans fin 6, 6′, à pas alternativement à droite et à gauche, engrenant chacune avec des pignons à denture oblique 7, 7′, 8, 8′, placés horizontalement. Ces pignons commandent les guindres au moyen de trains d'engrenages d'angle 9, 9′.

Pour un sens de rotation donné de l'arbre 5, la rotation de chaque guindre se fera en sens inverse de celle du guindre voisin, par suite de la disposition des vis sans fin à pas inverses, qui impriment aux pignons tangents des mouvements de rotation de sens différents.

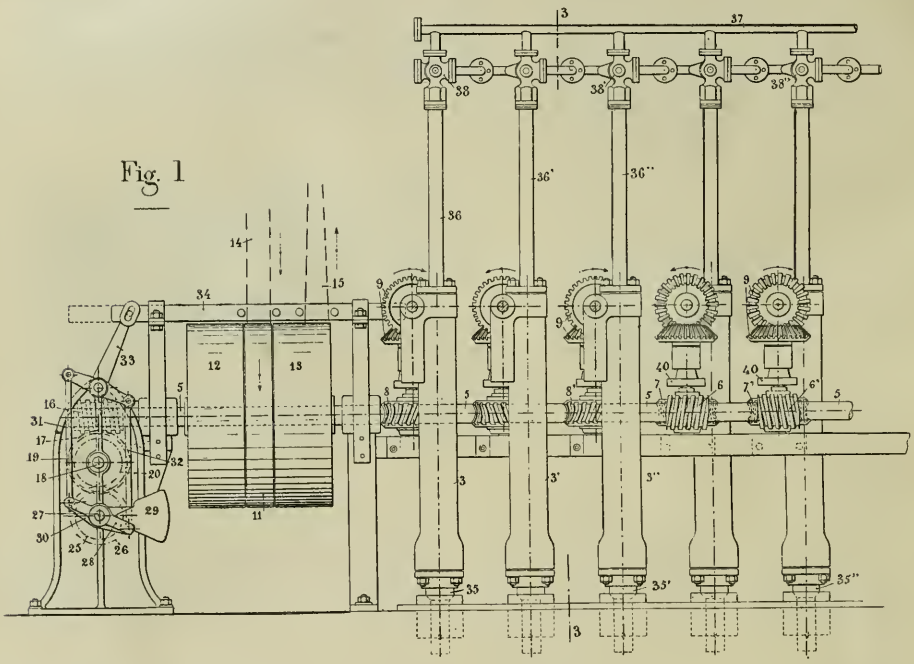
Ce dispositif évite tout danger d'accrochage des fils des écheveaux voisins, accident qui serait toujours à redouter dans le cas contraire.

Les guindres sont constitués par deux joues 10 et 10' reliées par une série de tubes, sur lesquels reposent les écheveaux. Le tout est excentré par rapport à l'axe de rotation, de sorte que, pendant le mouvement du guindre, l'écheveau se déplace dans le sens de la rotation, opérant ainsi automatiquement son mouvement de lise. Quant au gaçage, il est produit par le fait de l'excentricité du guindre autour de son axe de rotation, ce qui a pour effet d'imprimer aux écheveaux un mouvement de va-et-vient dans le bain.

L'arbre 5 est animé d'un mouvement de rotation alternativement dans un sens et dans l'autre, le changement de marche s'opérant automatiquement par le jeu de la machine. A cet effet, il porte à son extrémité trois poulies: l'une 11, clavetée, assurant l'entraînement, et deux poulies larges, 12 et 13, folles, situées de part d'autre de la première. La commande est faite au moyen de deux courroies, une courroie droite 14 et une courroie croisée 15, recevant leur mouvement d'un tambour unique. Suivant que c'est l'une ou l'autre courroie qui commande la poulie 11, l'arbre 5 tourne dans un sens ou dans l'autre.

La variation du sens de rotation est assurée de la façon suivante:

L'arbre 5 porte en bout une vis sans fin 16 engrenant



avec un pignon 17, fou sur un arbre 18. Cet arbre porte en outre, à chacune de ses extrémités, deux pignons dentés inégaux 19 et 20, montés fous sur ledit axe, et solidaires de roues à rochet 21 et 22 à denture en sens inverse. Le pignon 17 est muni latéralement et de part et d'autre de deux cliquets 23, 24, venant s'appliquer respectivement sur les rochets 21 et 22, dont ils assurent l'entraînement, provoquant ainsi la rotation d'un des pignons 19 ou 20, suivant le sens de rotation du pignon 17.

Les deux roues dentées 19 et 20 attaquent deux pignons 25 et 26 fixés sur un axe 27. Cette axe porte, fixé à une de ses extrémités, un levier à deux bras 28, qui, dans son mouvement de rotation, soulève un contrepoids 29, lequel, lorsqu'il arrive à une position verticale, bascule en entraînant un levier 30 qui, par deux bielles 31 et 32 et un renvoi en équerre 33, provoque le déplacement d'une barre de débrayage 34, qui, en déplaçant les deux courroies, produit le changement de rotation de tout le système.

Les systèmes d'engrenages 19-25 et 20-26 sont calculés de façon à donner des mouvements alternatifs inégaux. L'avantage de ce dispositif est de ne jamais provoquer l'arrêt de la même partie de la pièce étendue dans le bain, au moment du changement de marche, et d'assurer ainsi une plus grande uniformité d'action du bain de teinture.

La mise hors service des guindres est obtenue au moyen de leur élévation produite par les pots de presses hydrauliques qui les supportent.

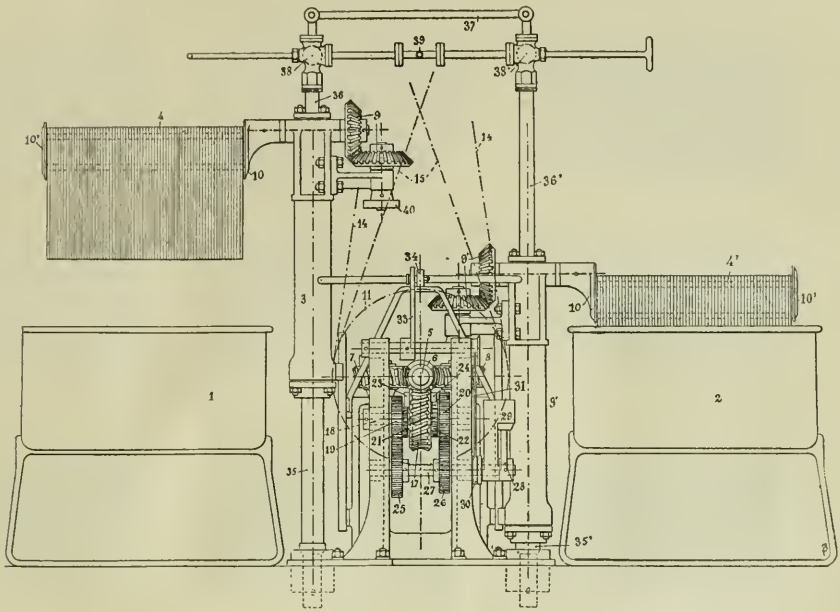
A cet effet, chaque support 3, 3', 3'' est creux et constitue un cylindre traversé par une colonne 35, 35', 35'', dont la partie inférieure forme piston, tandis que la partie supérieure 36, 36', 36'', d'un diamètre plus faible, est creuse et sert à amener ou à évacuer le fluide sous pression qui sert à mouvoir le guindre. Le fluide en charge arrive par le tuyau, traverse un robinet à trois voies 38, 38', 38'', qui permet son arrivée dans les supports de guindres. La descente s'opère sous le poids seul du métier, en ouvrant le robinet 38 à la position

convenable, afin de permettre l'échappement du fluide dans le tuyau de fuite 39.

Quand on élève le guindre, les écheveaux sont soulevés hors du bain, et les pignons 9 sont débrayés. Lorsque le guindre est abaissé, le plateau 40 vient se placer au-dessus de la roue hélicoïdale 7, qui commande le guindre; cette roue porte un bonhomme à ressort 41 qui s'engage dans un logement ménagé à cet effet dans le plateau 40 et entraîne ainsi ce dernier dont le mouvement est transmis aux guindres par les engrenages coniques.

Il est facile de voir que l'on peut travailler avec un ou plusieurs guindres; il suffit pour cela d'élever ceux qui sont inutiles, au moyen du robinet dont chacun d'eux est muni.

Fig. 2



Machines à teindre.
Fig. 1, vue de face (sans les barques); fig. 2, vue en bout.

PROCÉDÉS. — **Procédé de teinture** [*Bayer*] (B. F. 397659. 19 déc. 1908-14 mai 1909).

Le procédé connu pour la teinture du coton à l'aide d'alizarine ou d'autres oxyanthraquinones ou leurs dérivés consiste généralement en trois opérations séparées :

1° L'huilage de la fibre;
2° Le mordançage de la fibre huilée;
3° La teinture de la fibre huilée et mordancée.

On vaporise souvent la fibre teinte et on avive après. Quelquefois on peut se passer du vaporisage et refaire l'avivage après la teinture.

La présente invention concerne un procédé nouveau, selon lequel le mordançage et la teinture peuvent être exécutés en une seule opération et en un seul bain de teinture en teignant dans un bain renfermant la couleur, le mordant et au moins une partie d'un sel dans 100 parties d'eau. Il est préférable d'employer un sel qui ne réagit ni sur le mordant ni sur la couleur et qui ne porte pas préjudice à la teinture. On peut employer par exemple : NaCl, Na^2SO^4, KCl, AzH^4Cl, K^2SO^4, etc. On obtient ainsi un bain de teinture limpide et des nuances très pures. Le procédé nouveau a l'avantage de réduire le nombre des opérations, d'éviter le vaporisage après la teinture et de réduire la formation de laques insolubles dans le bain.

Exemple 1. — Teindre 50 kilogrammes de coton huilé à la manière connue dans un bain de teinture se composant de :

1.200 litres d'eau;
5 kilogrammes *alizarine 20 p. 100* en pâte;
30 kilogrammes sel marin;
3 kilogrammes sulfate d'alumine, et
4 litres acétate de chaux 16° B.

Entrer le coton en fil, teindre pendant 20 minutes à froid, ensuite monter en trois quarts d'heure au bouillon à laquelle température on reste encore une demie à une heure, laver et aviver dans un bain de savon et de carbonate de soude chauffé au bouillon.

Exemple 2. — Pour 50 kilogrammes de coton garnir le bain avec :

30 kilogrammes sel marin;
5 kilogrammes *alizarine II AB* 20 p. 100;
4 litres bisulfite de sodium 40° B.;

3 kilogrammes sulfate d'alumine, et
3 litres acétate de chaux 16° B. pour 1.200 litres d'eau.

Entrer dans le coton huilé et traiter de la manière décrite dans l'exemple 1.

Exemple 3. — Pour 50 kilogrammes de coton huilé garnir le bain avec :
30 kilogrammes sel marin;
1/2 litre d'acide formique concentré;
5 kilogrammes *alizarine orange R* 20 p. 100;
4 litres bisulfite de sodium 40° B., et
2 kilogrammes sulfate d'alumine pour 1.200 litres d'eau.

Teindre comme ci-dessus décrit.

Exemple 4. — Pour 50 kilogrammes de coton huilé garnir le bain avec :
30 kilogrammes sel marin;
1/4 litre acide formique concentré;
4 kilogrammes *alizarine Bordeaux* 20 p. 100;
2 litres acétate de chaux 16° B., et
1 kgr. 600 sulfate d'aluminium pour 1.200 litres d'eau.

Teindre comme ci-dessus décrit, savonner à 60°.

Exemple 5. — Pour 50 kilogrammes de coton huilé garnir le bain avec :
30 kilogrammes sel marin;
5 kilogrammes 1.2.4.5.6.8-hexaoxyanthraquinone 10 p. 100 en pâte;
1/2 litre acide formique concentré;
1 kgr. 600 sulfate d'alumine, et
2 litres acétate de chaux 16° B. pour 1.200 litres d'eau.

Teindre et savonner à 80°.

Exemple 6. — Pour 50 kilogrammes de coton garnir le bain avec :
30 kilogrammes sel marin;
5 kilogrammes *bleu d'alizarine S* en pâte;
2 litres bisulfite de soude 40° B., et
5 litres acétate de chrome 20° B. pour 1.200 litres d'eau.

Entrer le coton huilé, teindre vingt minutes à froid, ensuite monter en trois quarts d'heure au bouillon et bouillir une heure, laver et savonner à 70-80°.

Exemple 7. — Pour 50 kilogrammes de coton huilé garnir le bain avec :
30 kilogrammes sel marin;
5 kilogrammes *alizarine rouge II AB* 20 p. 100;
1 kilogramme sulfate de chrome, et
4 litres acétate de chaux 16° B. pour 1.200 litres d'eau.

Teindre comme dans l'exemple 6.

Exemple 8. — Pour 50 kilogrammes de coton huilé garnir le bain avec :
30 kilogrammes sel marin;
5 kilogrammes *alizarine 20 p. 100* en pâte;
700 grammes sulfate de fer pour 1.200 litres d'eau.

Teindre, laver et savonner comme il est décrit dans l'exemple 6.

Les teintures obtenues sont bien pénétrées et possèdent une belle nuance.

Procédé pour la teinture des tissus mi-laine [*L. Cassella*] (B. F. 397919, 24 déc. 1908-21 mai 1909).

Addition au bain de sels ammoniacaux qui, par leur dissociation empêchent la fibre de laine d'être détériorée.

Exemple :
3-5 p. 100 *noir oxydiamine JEI extra conc.*,
3-5 p. 100 *noir naphtylamine 4 B*,
3-6 p. 100 chlorhydrate d'ammoniaque,
20-30 p. 100 sulfate de soude
sont ajoutés au bain. On teint d'abord à tiède, puis pendant une demie à une heure au bouillon.

IMPRESSION

Procédé d'impression sur fibre textile [*Bayer*] (B. F. 396983, 11 nov. 1908-26 avril 1909).

Ce procédé consiste à imprimer les composés leuconiques de ces couleurs sur la fibre, simultanément avec des mordants et des épaississants appropriés et à fixer les couleurs par vaporisage. Un court vaporisage (2-5 minutes) suffit, tandis qu'un vaporisage plus long (30-60 minutes) est de rigueur pour fixer les couleurs elles-mêmes, selon les méthodes connues. Ce court vaporisage présente l'avantage que les couleurs peuvent être fixées dans le Mather-Platt et que le procédé est très bon marché.

EXEMPLE

Mélanger :
21 parties d'une solution de leuco-méthylène BB se composant de 3,3 parties de bleu de méthylène BB (exempt de zinc) réduit à l'aide d'hydrosulfite;
63 parties d'eau;
24 parties d'acide acétique (30 p. 100);
200 parties d'épaississant amidon-adragante;
20 parties d'une solution d'acide tannique et d'acide acétique (1 : 1);
2 parties de rongalite C.

Imprimer sur tissu de coton, vaporiser pendant deux minutes et passer au tartre émétique.

Préparer une pâte de :
15 parties de bleu d'alizarine brillant G en pâte (produit leuco);
70 parties d'épaississant adragante;
15 parties de chrome (20° B.).

Imprimer et vaporiser pendant deux minutes.

APPRÊTS

Procédé pour la production de tissus irisés. [*C. Grosse*] (B. F. 396960, 1er déc. 1908-26 avril 1909)

Pour produire des tissus irisés ou à bandes se fondant l'une dans l'autre, on pulvérise, sur le tissus mis en mouvement, différentes couleurs avec des pulvérisateurs fixes rangés parallèlement au tissu.

Perfectionnement à la fabrication de la gomme dite « Tragasol ». [*C. V. Greenwood*] (B. F. 398022, du 30 déc. 1908-25 mai 1909).

(Voir *Revue mensuelle du blanchissage, du blanchiment et des apprêts*, juillet 1909.)

Ce numéro a été mis à la poste, à Tours, le 1er juillet à 7 heures du soir.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre

Tours. — Imprimerie E. Arrault et Cie.

Revue Générale des Matières Colorantes

et des Industries qui s'y rattachent.

No. 1. — **Chromazurine G poudre** (Foulard).

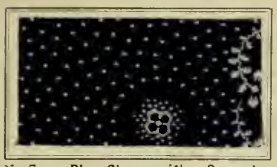
No. 2. — **Glaucochlorine B poudre** (Foulard).

No. 3. — **Chromochlorine G poudre** (Foulard).

No. 4. — **Jaune Moderne poudre** (Foulard).

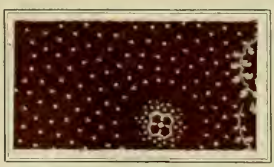
No. 5. — **Bordeaux au chrôme NS poudre** (Foulard)

No. 6. — **Chromovésuvine J poudre** (Foulard).

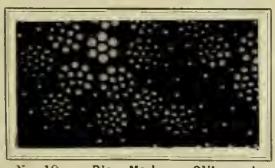


No. 7. — **Bleu Chromacéline S poudre** (Foulard).

No. 8. — **Violet Moderne N poudre** (Foulard).



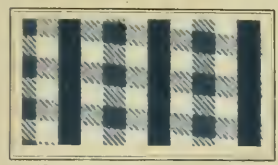
No. 9. — **Chromovésuvine R poudre** (Foulard).



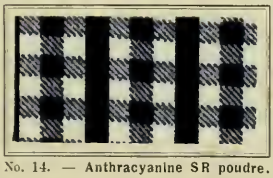
No. 10. — **Bleu Moderne CVI poudre** (Foulard).

No. 11. — **Olive Moderne J poudre** (Foulard).

No. 12. — **Violet Moderne pâte 40 %**
Violet Chromine pâte
Graines de Perse (Foulard).



No. 13. — **Anthracyanine BGG poudre.**



No. 14. — **Anthracyanine SR poudre.**

No. 15. — **Chromochlorine G poudre.**

No. 16. — **Jaune Moderne poudre.**

No. 17. — **Chromazurine G poudre.**

No. 18. — **Bleu 1900 TC poudre.**

MANUFACTURE DE MATIÈRES COLORANTES

ANCIENNEMENT

L. DURAND, HUGUENIN & CIE

Bâle (Suisse)

(Recettes ci-contre).

No. 1.

270	**Chromazurine G poudre**	dissoudre à chaud
8450	eau distillée	
200	glycérine	
400	eau d'adragante 60:1000	
680	acétate de chrôme 20° Bé	
10000		

Foularder, sécher, vaporiser 1 heure, laver, sécher, imprimer le rongeant blanc D H N, vaporiser 5 minutes, laver, savonner 10 minutes à 40° C.

Rongeant blanc DHN

375	Epaississant
200	chlorate de soude
	chauffer pour dissoudre, puis laisser refroidir et ajouter
100	kaolin
100	eau
50	ferrocyanure de potassium (prussiate jaune) et avant l'emploi
100	acide citrique
75	eau

No. 2.

270	**Glaucochlorine B poudre**
4130	eau de condensation à 100° C
300	acide acétique 40 %
200	glycérine
500	eau d'adragante 60:1000
4060	eau froide
540	acétate de chrôme 20° Bé
10000	

Foularder, sécher, vaporiser 1 heure, laver, sécher, imprimer le rongeant blanc D H N, vaporiser 5 minutes, laver, savonner 10 minutes à 40° C.

No. 3.

400	**Chromochlorine G poudre**
400	borax
4900	eau à 100° C
500	eau d'adragante 60:1000
200	glycérine
2450	eau, puis à froid
1150	acétate de chrôme *spécial*
10000	

Foularder, sécher, vaporiser 1 heure, laver, sécher, imprimer le rongeant blanc D H N, vaporiser 5 minutes, laver, savonner 10 minutes à 40° C.

Acétate de chrôme spécial

10 litres	Acétate de chrôme 20° Bé
Kg. 1,800	glycérine
» 0,075	soude Solvay
» 0,625	eau
12,500	

La formule suivante, *sans borax*, donne des nuances moins jaunâtres:

400	**Chromochlorine G poudre**
8000	eau à 100° C
450	eau d'adragante 60:1000
250	glycérine blonde
900	acétate de chrôme 20° Bé
10000	

No. 4.

250	**Jaune Moderne poudre**
550 à 250	borax
5000	eau à 100° C
500	eau d'adragante 60:1000
200	glycérine
3050	eau, puis à froid
750	acétate de chrôme *spécial*
10000	

Foularder, sécher, vaporiser 1 heure, laver, sécher, imprimer le rongeant blanc D H N, vaporiser 5 minutes, laver, savonner 10 minutes à 40° C.

No. 5.

200	**Bordeaux au chrôme N S poudre**
8600	eau
200	glycérine
400	eau d'adragante 60:1000
	dissoudre à chaud, refroidir et ajouter
600	acétate de chrôme 20° Bé
10000	

Foularder, sécher, vaporiser 1 heure, laver, sécher, imprimer le rongeant blanc D H N, vaporiser 5 minutes, laver, savonner 10 minutes à 40° C.

Nos. 6 et 9.

350	**Chromovésuvine R ou J en poudre**
	dissoudre à chaud avec
8000	eau
400	eau d'adragante 60:1000
250	glycérine et à froid
1000	acétate de chrôme 20° Bé
10000	

Foularder, sécher, vaporiser 1 heure, laver, sécher, imprimer le rongeant blanc D H N, vaporiser 5 minutes, laver, savonner 10 minutes à 40° C.

No. 7.

430	**Bleu Chromacétine S poudre**	bien dissoudre, puis ajouter à froid
6560	eau distillée bouillante	
30	hydrosulfite N F	
1000	eau d'adragante 60:1000	
300	glycérine	
600	acide formique 85 %	
1080	acétate de chrôme 20° Bé	
10000		

Foularder, sécher, vaporiser 5 à 6 minutes, chrômer, laver, sécher, imprimer le rongeant blanc D H N, vaporiser, etc.

No. 8.

300	**Violet Moderne N poudre**	dissoudre à chaud
3000	eau distillée	
30	hydrosulfite N F	
350	acide acétique 40 %	
600	eau d'adragante 60:1000	
250	glycérine	
4570	eau distillée	
900	acétate de chrôme 20° Bé	
10000		

Foularder, sécher, vaporiser 5 à 6 minutes, chrômer, laver, sécher, imprimer le rongeant blanc D H N, vaporiser, etc.

No. 10.

1500	**Bleu Moderne CVI pâte (ou 210 CVI poudre)**
3600	eau à 100° C
	puis à froid
20	hydrosulfite NF conc.
110	acide formique 80 %
1100	eau d'adragante 60:1000
100	glycérine
3060	eau froide
500	acétate de chrôme 20° Bé
10	acide oxalique
10000	

Foularder, sécher, vaporiser 5 à 6 minutes, chrômer, laver, sécher, imprimer le rongeant blanc DHN, vaporiser, etc.

No. 11.

470	**Olive Moderne J poudre**
730	acide acétique
200	glycérine
6700	eau chaude
1900	acétate de chrôme 18° Bé
10000	

Foularder, sécher, imprimer le rongeant blanc D H N, vaporiser 10 minutes, chrômer (10 grs. bichromate de soude par litre) à froid, laver et savonner au large.

No. 12.

150	**Violet Moderne pâte 40 %**
1050	eau
150	rongalite C 1/1,5
1000	**Violet Chromine pâte**
250	acide formique
5850	eau
300	**Graines de Perse 30°**
1250	acétate de chrôme 18° Bé
10000	

Foularder, sécher, vaporiser 20 minutes, chrômer, laver, sécher, puis imprimer le rongeant blanc DHN, vaporiser, etc.

No. 13.

80	**Anthracyanine B G G poudre**	bien dissoudre
1630	eau chaude	puis ajouter
30	solution d'hydrosulfite NF conc. à 10 %	
8000	eau de gomme	
130	acide formique 85 %, et à froid	
130	acétate de chrôme 20° Bé	
10000		

Imprimer, sécher, vaporiser 4 à 5 minutes et chrômer à 50° C, puis laver et sécher — *ou bien* — vaporiser 1 à 1½ heures, laver et sécher.

No. 14.

400	**Anthracyanine SR poudre**	bien dissoudre
1200	eau distillée bouillante	puis ajouter
6550	épaississant d'amidon-adragante	
300	acide formique 85 %	
60	hydrosulfite NF conc.	
190	eau	
230	acide acétique 40 %	
1000	acétate de chrôme 20° Bé	
70	glycérine	
10000		

Imprimer, sécher, vaporiser 4 à 5 minutes et chrômer à 50° C, puis laver et sécher — *ou bien* — vaporiser 1 à 1½ heures, laver et sécher.

N B. — Pour obtenir des nuances régulières, nous recommandons, dans le cas d'un court vaporisage, de vaporiser et chrômer les pièces de suite après impression. — Pour un vaporisage d'une heure, l'addition de *320 grs. d'acétate de chaux 15° Bé* à la formule ci-haut développe plus rapidement le colorant et ne nécessite pas le passage en bichromate.

No. 15.

350	**Chromochlorine G poudre**
1750	eau à 100° C
6000	épaississant (eau d'adragante 60:1000)
700	glycérine
300	acide acétique 40 %
900	acétate de chrôme 20° Bé
10000	

Imprimer, vaporiser 1 heure, laver et savonner au large à 45° C.

No. 16.

300	**Jaune Moderne poudre**
500	eau à 100° C, bien remuer et à froid
5325	épaississant d'amidon-adragante
500	acide acétique 40 %
1500	sulfocyanure d'alumine 10° Bé
625	acétate de chaux 24° Bé
1250	acétate d'étain 10° Bé
10000	

Imprimer, vaporiser 1 heure, laver et savonner au large à 45° C.

No. 17.

100	**Chromazurine G poudre**	cuire et à froid ajouter
150	acide acétique	
5200	eau à 100° C	
200	amidon de maïs	
1000	amidon grillé poudre	
3000	adragante 1/10	
350	acétate de chrome 18° Bé	
10000		

Imprimer, vaporiser 1 heure, laver et savonner au large à 45° C.

(La couleur-mère ne doit pas être trop acide)

No. 18.

640	**Bleu 1900 TC poudre**
1000	eau de condensation
1000	acide acétique 30 %
5720	épaississant d'amidon-adragante, chauffer pour dissoudre et à tiède ajouter
40	acide oxalique, puis à froid
1600	tannin-acétique 1/1
10000	

Imprimer. vaporiser 1 heure et passer pendant une minute à 40° C dans un bain de bichromate 25 grs. par litre.

N. B. — Suivant la nuance que l'on veut obtenir, plus ou moins rougeâtre, on peut passer en bain de bichromate froid ou au-dessous de 30° C. — Un mélange d'épaississant d'amidon-adragante et de leiogomme est avantageux pour des tissus difficiles à imprimer.

Pour des tons très foncés, aujouter des proportions variables de **Violet Moderne.**

Sans garantie.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

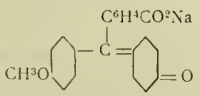
ET DE LEURS APPLICATIONS AUX TEXTILES

13e Année — N° 152. — Tome XIII — 1er Août 1909

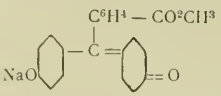
LES SELS QUINONIQUES DES PHTALÉINES ET LA CAUSE DE LA COLORATION DES DÉRIVÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE

Par M. ARTHUR-GEORGE GREEN.

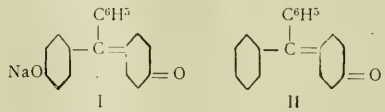
Les recherches faites récemment en collaboration avec P.-E. King (1) sur les phtaléines ont nettement mis en évidence la structure quinonique des sels et des éthers colorés de ces composés. Ces résultats ont, depuis, été confirmés par Kurt Meyer et Hantzsch (2) et par Richard Meyer et Marx (3). Il restait cependant quelques points à élucider. L'un de ces derniers est la différence remarquable de coloration qui existe entre les sels alcalins des phtaléines et leurs éthers dialcoylés quinoniques (bleu rouge ou violet dans le premier cas et orangé dans le second). Cette différence dans la teinte et l'intensité de la couleur semblerait indiquer que dans chacun des cas la structure n'est pas absolument semblable. Un autre point est difficile à expliquer : c'est le fait que les phtaléines monoalcoylées (éthers lactoniques) ne donnent pas de sels alcalins colorés, c'est-à-dire que la substitution de l'hydrogène dans *l'un* des hydroxyles de la phtaléine suffit pour empêcher la formation de sels colorés avec les métaux. Un sel coloré du type :



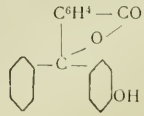
ne paraît pas pouvoir exister. D'autre part, les sels du type :



sont fortement colorés (violet rouge). Ces observations sont exactement comparables à celles faites récemment par Nietzki et Burkhardt (4) sur la tétrabromophtaléine du phénol. Elles s'accordent également avec d'autres observations faites par Baeyer et d'autres auteurs dans le groupe du triphénylméthane. Par exemple, la benzaurine (oxyfuchsone) (I) donne des sels alcalins rouge foncé, tandis que la fuchsone ou diphénylquinométhane (II) est seulement colorée en orangé :

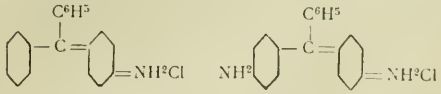


Les faits précédents montrent que cette différence de couleur n'est pas due simplement à la formation ou à la non-formation d'un sel, ce qui est confirmé par une récente observation de Bayer, d'après laquelle, contrairement aux indications de von Pechmann, l'oxydiphénylphtalide :



se dissout dans les alcalis en donnant un sel incolore.

Des relations analogues se rencontrent dans le cas des dérivés amidés. Ainsi, bien que l'anhydride du para-aminotriphénylcarbinol (chlorure de fuchsonimonium) soit orangé, il ne devient véritablement matière colorante que si un groupe aminé au moins est introduit en para dans le second noyau benzénique :

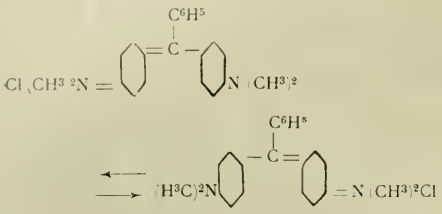


La règle générale est donc que, pour la production de matières colorantes vraies de la série du triphénylméthane, il est nécessaire que le second noyau benzénique renferme un groupement aminé ou un oxhydrile non substitué, où, en employant le

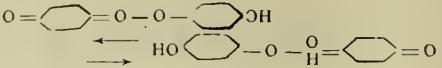
(1) *Ber.*, t. 39, p. 2365, 1906 ; t. 40, p. 3724, 1907 ; *Journ. Soc. Chem. Ind.*, t. 27, p. 3, 1908.
(2) *Ber.*, t. 40, p. 3484, 1907.
(3) *Ber.*, t. 40, p. 3603, 1907 ; t. 41, p. 2446.
(4) *Ber.*, t. 30, p. 176, 1897.

langage de Witt, le chromophore a besoin d'un groupe auxochrome pour que le composé coloré devienne matière colorante.

Pour expliquer ces faits, une théorie remarquable a été proposée récemment par von Baeyer (1). Ce dernier pense que la couleur intense des matières colorantes de la série du triphénylméthane est due à une oscillation de la liaison quinonique entre les deux noyaux benzéniques en même temps qu'il se produit une oscillation opposée de l'ion (Na ou Cl) du groupe salin de l'un à l'autre noyau. C'est le cas, par exemple, du vert malachite, qui peut être représenté par :



Cette théorie, qui paraît pouvoir s'étendre à d'autres groupes de matières colorantes, donne pour la première fois une conception claire de la fonction et du mode d'action des groupes auxochromes, ces derniers pouvant être définis comme des groupements capables de prendre la configuration quinonique. Certains cas obscurs d'augmentation d'intensité de la couleur, comme les relations des quinhydrones et des quinones, des sels colorés de Wurster et des quinone-imines, pourront peut-être recevoir une explication simple (2). Il est seulement nécessaire que les molécules de la quinone et de son produit de réduction soient assez étroitement reliées pour que l'oscillation quinonique puisse s'établir. Cette oscillation peut, en fait, aider à leur association. Ainsi la quinhydrone peut être regardée comme un sel oxonium de la quinone avec le quinol et son état moléculaire peut être approximativement représenté par la formule :

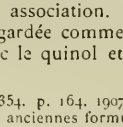


Willstaetter (*loc. cit.*) paraît être arrivé à des conclusions analogues et emploie le terme « méroquinoïde » pour désigner un tel état de la molécule. Il est bon de remarquer que ces formules n'indiquent pas un mélange en équilibre des deux formes, mais un état dynamique de la molécule qu'une formule simple ne peut représenter exactement.

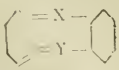
Cette théorie pourrait peut-être donner une explication d'un autre phénomène spécialement étudié par Baeyer (1) dans la série du triphénylméthane — phénomène qui consiste dans l'accroissement remarquable de la basicité de la molécule par l'introduction de groupes aminés et méthoxy. Il est bien connu que la basicité de la rosaniline est beaucoup plus grande que la basicité des triphénylcarbinols mono — et diaminés et en général que les bases aminées ordinaires (formation de carbonate, etc.). Von Baeyer a montré que l'accroissement de la basicité du triphénylcarbinol par introduction de un, deux ou trois groupes méthoxy en para est approximativement représenté par les rapports numériques : 6. 5 : $(6.\ 5)^2$: $(6.\ 5)^3$. Si nous adoptons l'hypothèse de la structure quinoïdique oscillante de Baeyer, il semble que cette grande basicité des matières colorantes, peut être due à ce que tous *les groupes aminés prennent successivement part à la formation du sel ;* dans le chlorhydrate de rosaniline, par exemple un seul ion chlore est fixé par les trois groupes aminés. D'une manière analogue, nous pouvons attribuer l'acidité remarquable des hydroxyles phénoliques de la phéno-phtaléine (laquelle, d'après nos expériences, est plus grande que celle du carboxyle) à l'oscillation de l'ion métallique dans les sels colorés, entre les deux atomes d'oxygène, ce qui le fixe plus fortement.

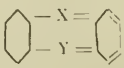
Ceci nous conduit à examiner un autre point, l'apparition d'une couleur intense par suite de la formation d'un sel. Bien qu'il soit vrai que quelques substances colorées ne donnent pas de sels, il est depuis longtemps reconnu (Witt) que la formation d'un sel est fréquemment accompagnée d'une grande augmentation de l'intensité de la couleur. Ainsi, dans le groupe du triphénylméthane, les bases quinoïdiques correspondant au vert malachite, au bleu d'aniline, au bleu Victoria, au violet Dœbner, etc., ont une teinte jaune, orange ou brun rouge de faible intensité. Mais si on les transforme en sels, la couleur intense des matières colorantes vraies apparaît aussitôt. Dans les cas d'exceptions apparentes où la base possède une coloration aussi intense que le sel coloré, la base a la structure d'un hydrate de quinone-imonium auquel on peut appliquer les mêmes considérations qu'au sel coloré

(1) *Ann. Chem.*, t. 354, p. 164, 1907. Dans cette théorie, v. Baeyer emploie les anciennes formules de Graebe. Cela n'est pas nécessaire et fait objecter que la théorie est restreinte aux composés para. Les matières colorantes ortho ne comprendraient, d'après les formules de Graebe, qu'un seul schéma possible



tandis que les formules de Fittig permettent d'en concevoir deux :



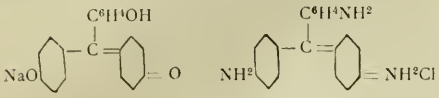


Beaucoup de faits relatifs aux matières colorantes azoïdiques sont en faveur d'une semblable migration des liaisons quinoniques.

(2) Willstaetter et Picard, *Ber.*, t. 41, p. 1458, 1908 ; Acree, *Ann. Chem. Journ.*, t. 39, pp. 531 et 789, 1908.

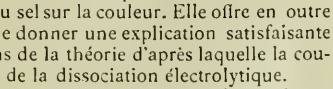
(1) *Ber.*, t. 35, p. 3020, 1902 ; t. 37, p. 1158, 1905.

lui-même ; von Baeyer a de plus constaté une analogie à peu près complète des spectres d'absorption des sels alcalins des composés hydroxylés, et des sels acides des composés aminés. Ainsi, la solution aqueuse du sel de sodium de l'aurine a la même teinte rouge cramoisi que le chlorhydrate de rosaniline. Avec les formules ordinaires de ces composés :



la cause de cette analogie n'est pas apparente puisque la formation du sel se produit, dans le premier cas, dans le noyau non quinonique, tandis que dans le second cas elle se produit dans le noyau quinonique. Mais cette différence disparaît si nous admettons que les ions Na et Cl oscillent constamment entre les deux groupes qui peuvent contribuer à la formation d'un sel. En exposant sa théorie, von Baeyer envisage ce mouvement de l'ion acide ou métallique comme corollaire de l'oscillation des liaisons quinoniques ; mais on peut se demander si ce n'est pas là la cause première de l'oscillation quinonique, car il n'y aurait aucune raison pour que celle-ci ne se produise pas dans le cas des composés aminés et hydroxylés libres. L'hypothèse d'après laquelle l'ion mobile est la cause première de l'oscillation quinonique nous conduit à une théorie complète de l'influence de la formation du sel sur la couleur. Elle offre en outre l'avantage de donner une explication satisfaisante aux partisans de la théorie d'après laquelle la couleur dépend de la dissociation électrolytique.

Les quelques observations que j'ai faites récemment, en collaboration avec P.-E. King, sur les bases de constitution semblable à celle de la phénolphtaléine s'accordent parfaitement avec la théorie précédente. Le diaminodiphénylphtalide ne s'obtient pas facilement, mais le dérivé tétraméthyle correspondant (phtaléine de la diméthylaniline)



se prépare aisément, conformément à la méthode de Fischer, par condensation de l'anhydride phtalique avec la diméthylaniline en présence de chlorure de zinc (1). Nous l'avons ainsi obtenue en cristaux prismatiques fusibles à 190-191°.

Les considérations précédentes et le fait que l'addition d'alcalis à la phénolphtaléine produit une coloration intense, nous conduisent à supposer qu'il en sera de même par addition d'acides à la phtaléine de la diméthylaniline. Cependant Fischer a montré que les sels de ce composé sont incolores, et en fait nous avons constaté que la base se dissout dans les acides dilués et dans les acides concentrés sans qu'il se produise de coloration. Mais la production de sels fortement colorés peut être réalisée dans des conditions spéciales. Si, par exemple, on ajoute un fragment de chlorure d'aluminium à la solution alcoolique de la base, la solution prend une coloration bleu violet foncé. Cela tient à la formation d'un sel de nature quinonique :

et non pas à une action spécifique du chlorure d'aluminium ; en effet le même résultat peut être obtenu, bien que moins intense, par addition d'acide formique ou d'une simple goutte d'acide chlorhydrique à la solution alcoolique. La coloration disparaît, lorsqu'on ajoute un excès d'acide, résultat tout à fait comparable à la décoloration de la solution alcaline de phéno-phtaléine par un excès d'alcali. La solution bleue est aussi décolorée par addition d'eau (1). Une autre analogie avec la phénolphtaléine est donnée par l'éthérification. De même que les sels alcalins des éthers de la phénolphtaléine s'hydrolysent moins facilement (décoloration par un excès d'alcali), de même, on obtient une matière colorante plus stable à l'eau et aux acides par transformation de la phtaléine de la diméthylaniline en son éther. Cela a été vérifié qualitativement par éthérification de la phtaléine au moyen du sulfate neutre de méthyle ; mais, étant donné la difficulté de trouver les conditions expérimentales propres à une alcoylation totale, la matière colorante n'a pas été préparée dans un état de pureté suffisant pour l'analyse. Cette matière colorante est probablement identique avec celle décrite dans le brevet allemand n° 98863 de 1897 et obtenue par condensation de la semi-aldéhyde phtalique avec la diméthylaniline, éthérification de la leuco-base, et oxydation par le peroxyde de plomb. Le produit est décrit comme une poudre bleu foncé qui teint la soie et le coton en nuances bleu verdâtre.

Tous ces phénomènes s'expliquent bien si nous admettons que, dans le cas des dérivés dihydroxylés comme dans le cas des dérivés diamidés du groupe des phtaléines, l'oscillation des liaisons quinoniques favorise l'hydratation de la molécule. Cette tendance est accrue par la présence d'un carboxyle libre, car il prévient le retour du carbinol à la forme quinonique par la formation d'une chaîne lactonique stable avec l'hydroxyle du carbinol. Dans les cas où le carboxyle est éthérifié, cette formation de lactone doit être plus difficile, car elle nécessite l'élimination d'alcool. Ces considérations expliquent la décoloration totale des sels des phtaléines par les alcalis ou par les acides, en contradiction avec la décoloration plus ou

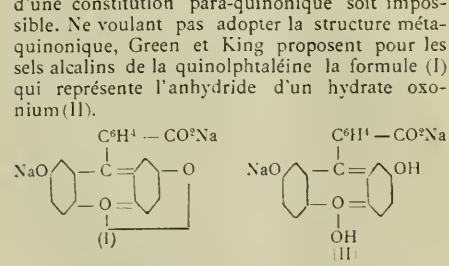
(1) *Ann.*, t. 206, p. 83 ; Haller et Guyot, *Compt. Rend.*, t. 119, p. 205.

(1) Les conditions tout à fait particulières dans lesquelles ces sels colorés peuvent se former, semblent permettre de supposer l'existence de sels colorés analogues, instables dans les cas examinés par von Baeyer (*Ann.*, t. 354, p. 157, 160, 1907). Étant donné les déductions importantes basées sur l'absence de coloration dans ces cas, il serait à désirer qu'ils fussent de nouveau examinés.

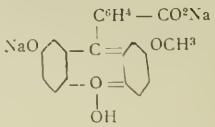
moins complète des matières colorantes par un excès de ces réactifs. Dans le cas des matières colorantes, il s'établit un équilibre et la décoloration totale ne s'effectue que lentement et avec difficulté.

La formation des sels oxoniums rouges par action des acides sur les éthers quinoniques orangés de la phénolphtaléine est également en accord avec la théorie de von Baeyer. Par conséquent la formation de sels oxoniums influence la coloration d'une manière analogue à la formation de sels alcalins, quoique d'une façon moins intense. Des observations semblables ont été faites par Baeyer sur les dérivés méthoxy du triphénylcarbinol, mais elles ont été expliquées par lui d'une façon différente. Dans tous les cas, il est probable que l'augmentation de la coloration est due à l'oscillation des liaisons quinoniques entre les deux noyaux benzéniques, cette oscillation étant provoquée par le mouvement des ions acide ou basique.

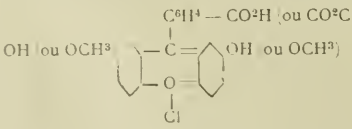
Nous allons maintenant appliquer cette théorie au cas de la quinolphtaléine. L'action de ce composé et de ses éthers montre qu'il doit exister ici un état de choses tout à fait semblable à celui de la phénolphtaléine, et cela bien que le fait d'une constitution para-quinonique soit impossible. Ne voulant pas adopter la structure méta-quinonique, Green et King proposent pour les sels alcalins de la quinolphtaléine la formule (I) qui représente l'anhydride d'un hydrate oxonium (II).



Cette formule, bien que paraissant expliquer à première vue la présence nécessaire de deux hydroxyles pour la formation de sels colorés, n'est pas entièrement satisfaisante, car elle ne fournit pas une interprétation convenable de la non-existence d'un sel de sodium coloré de l'éther monométhylique sous la forme

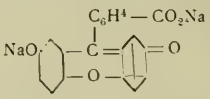


Green et King attribuent la formule orthoquinonique aux sels de la quinolphtaléine, pensant à une configuration analogue à celle des sels oxoniums des acides correspondants, pour lesquels ils ont démontré une structure orthoquinonique :



A l'égard de cette dernière, toute incertitude est écartée par la préparation des sels oxoniums des éthers quinoniques dérivés de composés voisins, le fluorane et ses homologues (1). Ces sels oxoniums de l'éther du fluorane, pour lesquels une structure quinonique est seule possible, sont des composés fortement colorés en jaune, tout à fait semblables aux sels oxoniums de la quinolphtaléine, mais qui possèdent une stabilité plus faible et une coloration moins intense.

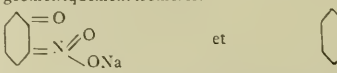
Une structure métaquinonique :



pour les sels alcalins de la quinolphtaléine, est maintenant définitivement adoptée par R. Meyer, et les récentes recherches de Hantzsch (2) sur les chromo-sels des nitrophénols viennent à l'appui de cette manière de voir. Ainsi le sel de potassium du tribromo-4-6-dinitro-3-5 phénol existe sous deux formes, une forme jaune et une forme rouge, à chacune desquelles Hantzsch attribue une structure quinonique. On peut aussi remarquer que, parmi les dérivés du triphénylcarbinol substitués en méta, von Baeyer a fréquemment observé l'existence de sels colorés. Ainsi, le métadiméthoxy- et le métatriméthoxy-triphénylcarbinol se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré en donnant des sels colorés en rouge bleu foncé ; ils ne diffèrent de ceux de la série para qu'en ce qu'ils sont décolorés par l'alcool (3). Bien que von Baeyer regarde ces colorations des séries méta comme entièrement différentes, en l'espèce, de celles des séries para, les arguments qu'il donne de cette croyance ne sont pas absolument probants, et on pourrait concevoir, même sans admettre l'existence indépendante de quinones méta, que pour ces composés une phase méta-quinonique instable est possible. Cette phase peut d'ailleurs être rendue plus stable par l'oscillation due à la structure quinonique. Un tel état cinétique de la molécule serait tout à fait semblable à celui admis pour les sels de la phénolphtaléine et expliquerait leur remarquable analogie. Cependant, le fait que le chlorure oxonium rouge orangé de la quinolphtaléine ou de son éther est transformé par les alca-

(1) *Ber.*, t. 41, p. 1434, 1908.

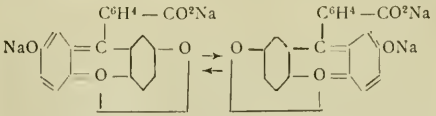
(2) *Ber.*, t. 40, p. 339, 1907. L'existence de deux séries de sels colorés des nitro-phénols paraît pouvoir s'expliquer plus simplement que ne l'a fait Hantzsch. Dans un sel de nitrophénol quinonique, la double liaison de N et de C doit rendre le composé capable d'exister sous deux formes géométriquement isomères.



Dans chacun des cas l'ion Na peut-être regardé non pas comme fixé au groupe nitro, mais en oscillation entre celui-ci et l'oxygène phénolique. La différence de coloration des deux formes peut ainsi être attribuée à la longueur du chemin que doit parcourir l'ion métallique dans l'un et l'autre cas.

(3) *Ber.*, t. 38, p. 1158, 1905.

lis en sels alcalins violets, est contraire à l'hypothèse précédente, en ce qu'il nécessite un changement de la configuration ortho-quinonique en une configuration méta, moins stable. Au total, il semble que les faits dont nous avons connaissance s'accordent mieux avec l'hypothèse qui représenterait les sels violets par une structure ortho-quinonique cinétique.



Université de Leeds. Section de chimie tinctoriale.

Communication faite au Congrès de chimie appliquée, de London, 1909. Traduit de l'anglais par P. Carré.

SUR LE SYSTÈME ADOPTÉ PAR LA DIRECTION DES DOUANES ITALIENNES POUR LA DÉTERMINATION DES APPRÊTS DANS LES TISSUS FINIS

Par M. GIOVANNI TAGLIANI.

La recherche et la détermination des apprêts contenus dans les tissus de coton, suivant le procédé de la Direction des douanes italiennes, ne peut conduire qu'à de fausses appréciations.

Je dois admettre que la Direction des douanes, ignorant (1) la grande complexité du traitement dans l'apprêt des tissus pour les rendre vendables, a établi un système d'analyses qui, selon toute apparence, fournirait des résultats correspondants à la vérité, mais qui toutefois ne peuvent être reconnus comme justes.

Sans vouloir entrer de suite dans l'examen du résultat final, je dirai brièvement que, d'après le système d'analyses admis par le laboratoire chimique de la Direction des douanes, il résulte que cette dernière envisage comme apprêt « tout ce qui peut être éliminé du tissu au moyen de réactifs chimiques énergiques ou par action mécanique ».

C'est commettre une erreur, car, pour éliminer des produits qui adhèrent mécaniquement aux fibres de coton, on leur fait subir un traitement par des acides énergiques, on détériore certainement les fibres mêmes et on augmente ainsi le chiffre attribué à l'apprêt et ce, entièrement au désavantage de l'industriel.

En tout cas, il faut réfléchir que les apprêts (généralement très complexes dans leur constitution) n'adhèrent pas superficiellement aux tissus, mais, selon la quantité d'amidon qu'ils renferment, ils pénètrent plus ou moins profondément dans les couches internes du filé.

Dans ces conditions, ni l'eau, ni le frottement léger proposé ne peuvent complètement éliminer l'apprêt, exception faite si ce frottement est répété et prolongé jusqu'à déterminer une action mécanique vraie, qui détachera alors, sans cesse, du tissu le poil court.

Le traitement à l'eau chaude solubilise, en partie, les épaississants, c'est-à-dire les dextrines, les gommes solubles, les gélatines animales et végétales, et aussi la glucose, la glycérine et les sels solubles. Par contre, certaines dextrines (apparàtine) et mucilages, les gélatines insolubilisées, les albumines, les empois amylacés pas transformés, adhèrent avec une suffisante ténacité. Les cires, les huiles minérales et végétales, ne peuvent être séparés que partiellement. Il y a des substances (kaolin, hydrates métalliques, sels insolubles) qui, selon les cas, sont retenues encore entre les fibres des filés par les empois insolubles, et d'autres qui se détachent et précipitent au fond dès que vient à se produire une réelle désagregation de l'apprêt.

L'action mécanique peut certainement aider à cette séparation (frottement et rinçage), mais, en général, elle détache aussi une partie du coton. L'action prolongée des alcalis et des acides à chaud achève d'enlever de la fibre tout ce qui l'enveloppe et la recouvre, mais détériore inévitablement le tissu, jusqu'à lui faire perdre dans les opérations successives une grande partie de ses fibres constitutives.

De même si on opère avec des acides minéraux assez concentrés et à une température excessive, cependant il est possible d'atteindre le but cherché sans avoir recours à des réactifs qui altèrent les fibres du coton.

S'il est utile de séparer d'un tissu quelconque tout ce qui est de l'apprêt, par contre nous ne croyons pas justifié d'en augmenter la quantité en y introduisant une partie du coton plus ou moins attaqué.

Suivons donc systématiquement nos observations :

Pour la détermination de l'humidité, il ne faut jamais porter la température à 105° C., car 100°-102° (1) suffisent largement pour éliminer complètement, en quelques heures, l'eau absorbée.

Selon Bowmann (ce fait a été bien établi), l'action prolongée de la température de 105° C. empêche d'établir avec exactitude le degré de l'humidité naturelle de la fibre de coton. Cette humidité (qui ne doit pas être sensiblement augmentée par l'apprêt) mérite une certaine considération, car elle s'élève à 5-7 p. 100 du poids-coton.

A 105° C., on élimine sûrement l'eau contenue

(1) Ceci ressort du fait que la Direction des douanes établit tout simplement que l'apprêt représente un enduit superficiel qui doit conférer au tissu un aspect particulier (opaque, brillant, moiré, etc.) et le rendre plus soutenu ou rigide, et se croit en droit de ne pas se soucier de l'usage spécial, comme apprêts, des sels de plomb, de chaux, etc.

(1) Herzfeld, *Die techn. Pruefung der Garne und der Gewebe.*
Massot, *Anleitung zur Appreturanalyse.*
J. Depierre, *Traité des Apprêts.*
Gnehm et Surbeck, *Faerberei und Farbenfabrikation*, 1902, p. 28.

dans l'apprêt et en même temps celle contenue dans le coton.

Or, même en exposant pendant peu de temps le coton à un certain degré d'humidité, dans un espace à température normale, l'absorption de l'eau, qui devrait avoir lieu uniquement par le coton, ne se produit plus régulièrement, parce que l'apprêt, devenu trop sec, empêche les poils du coton d'absorber la quantité normale d'humidité. Il est donc bien difficile de déterminer l'eau d'hydratation contenue dans la fibre (qu'on doit attribuer au poids-coton) par rapport à celle qui appartient à l'apprêt, il faut donc retrancher le tout de l'apprêt total.

Quoique cette détermination soit d'une importance relative, il faut bien y avoir recours toutes les fois que les mêmes échantillons, après leur séjour dans l'étuve à 105° C., doivent encore être utilisés pour les autres déterminations de l'apprêt. La température de 105° C. est nuisible à beaucoup des constituants de l'apprêt, et les transformations qui en résultent concourent à l'affaiblissement des fibres du coton, et favorisent, dans les analyses successives, les erreurs de détermination. Aussi conseillons-nous de ne pas dépasser la température de 100°-102° C., qui répond largement au but poursuivi.

Cela admis, nous pouvons, sans crainte de nous tromper, utiliser pour les réactions et éliminations successives le même échantillon (1) qui a servi à établir l'humidité, en déterminant préalablement, avec exactitude, la quantité de l'apprêt total.

Avant d'examiner la méthode générale à suivre, je dirai que, dans la méthode de la Direction des douanes, le traitement par l'éther a pour but unique la recherche des graisses, tandis qu'il serait utile d'éliminer en même temps les résines, la glycérine, la glucose au moyen d'une opération complémentaire, c'est-à-dire par le traitement avec une solution diluée et chauffée d'alcool à 50° G.L. (1 : 1), que l'on fait suivre d'un second traitement par l'alcool concentré (à 90° G. L.).

Puisqu'il s'agit d'analyse en vue d'un remboursement d'impôt, il est préférable de ne pas ménager ni les frais ni le temps nécessaire pour faire une opération soigneuse. L'élimination préalable de tous les produits, qui ne représentent ni des épaississants ni des combinaisons métalliques, a l'avantage de faciliter la décomposition et l'élimination de l'apprêt, sans nullement altérer le tissu et sans être obligé de recourir à des moyens trop énergiques.

Lorsque ce traitement a été achevé dans un appareil à extraction quelconque (2), on peut directement tremper le tissu dans l'eau à 100° C., on y laisse pendant quelques minutes et on le passe immédiatement après dans une solution diastasique, par exemple dans le diastafor de Hauser et Sobotka à 5 p. 100 (1). Sous cette action, tous les composés amylacés de l'apprêt se transforment rapidement en maltodextrines solubles, il ne reste adhérent au tissu qu'une toute petite portion des autres composants de l'apprêt (2).

Il est évident qu'ayant éliminé du tissu les graisses, les résines, les cires, la glucose, la glycérine (traitement par l'éther-alcool), les gélatines, les empois et les dextrines (élimination par l'eau chaude), les amidons et les amylodextrines (action des diastases), il ne reste plus à éliminer que les seules substances albuminoïdes et à décomposer les sels métalliques en leurs hydrates correspondants, pour les éliminer ensuite par une solution acide.

Après le diamaltage, le tissu peut être lavé à l'eau courante et trempé dans une solution de soude caustique à 3° B., à 100 C°., pendant 15 minutes, et ensuite, après un nouveau lavage, dans une solution d'acide chlorhydrique (2° B.), ou mieux encore dans une solution diluée d'acide acétique et d'acide chlorhydrique, en laissant le tissu 5 à 10 minutes à la température de 100° C. (3).

Il faut, avant tout, réfléchir que de cette façon, outre l'achèvement complet de la désagrégation de tout apprêt, on élimine aussi du tissu tous les composés organiques et métalliques qui entrent dans la constitution du mordant et des substances colorantes fixées sur le tissu, en le débarrassant de tout produit qui ne soit la fibre elle-même; tout au plus, il restera adhérent un petit résidu négligeable de matière colorante.

On peut ensuite sécher, en suivant les indications ultérieures de la Direction des douanes, avec la certitude d'obtenir un tissu tout à fait résistant, qui n'a perdu aucune de ses fibres, et qui représente bien le poids du coton.

Le procédé suivi par la Direction des douanes donne constamment du coton fortement endommagé, à cause de l'action prolongée des acides (surtout si la fibre a été teinte en noir d'aniline) (4), et par suite le résultat final se trouve faussé, car les déchets des fibres du coton concourent à augmenter le poids de l'apprêt, ce qu'il faut précisément éviter.

A mon avis, je crois plus convenable d'employer 10 grammes de tissu pour les déterminations plutôt qu'une quantité moindre, et d'utiliser, pour ces 10 grammes de tissu, 50 à 100 centimètres cubes des différentes solutions (5).

(1) Il est convenable en tout cas de se servir d'un autre échantillon du tissu pour la détermination de l'apprêt total.

(2) Appareil à extraction de Fresenius, ou mieux de Lehmann.

(1) Les maisons Hauser et Sobotka, de Vienne et de Munich, fournissent aussi du diastafor assez pur, pour des recherches analytiques.

(2) Guilio et Giovanni Tagliani, Transformation et élimination des épaississants fixés sur les fibres de coton. *Rev. génér. des mat. colorantes.* Paris, 1907.

(3) On maintiendra la solution à 100° C. sans la faire bouillir, pour éviter de secouer brusquement le tissu et de risquer à lui faire perdre une partie des fibres : pour le résultat à obtenir, une température de 98°-99° C. suffit largement.

(4) Ou a été au préalable traitée par des agents chimiques oxydants.

(5) Ether sulfurique.

Solution alcoolique diluée : 1 p. eau, 1 p. alcool absolu.

Alcool à 90° (concentré) G. L.

DÉTERMINATION A SUIVRE

Selon G. Tagliani.	Direction des douanes.
Pour l'humidité :	
10 gr. de tissu à 100° C., pendant 2 heures.	A 105° C.
Pour l'apprêt total :	
Traitement à l'éther sulfurique.	Tremper dans l'eau.
Traitement à l'alcool concentré.	Frotter.
Traitement à l'alcool dilué.	Bouillir avec 100 centimètres cubes d'une solution à 1 p. 100 de carbonate de soude (3° B.) pendant 15 minutes à 100° C.
	Laver trois fois à l'eau distillée.
Traitement à l'eau à 100° C., pendant 5 minutes.	Laver à froid.
Traitement avec une solution de diastafor au 5 p. 100, à 70° C., pendant 15 minutes.	
Laver une fois à l'eau courante.	Frotter.
Traitement par la soude caustique diluée pendant 15 minutes, à 100° C.	Faire bouillir, pendant 15 minutes, dans une solution à 3 p. 100 (à 3° B.) d'acide chlorhydrique.
Laver à l'eau chaude et puis à l'eau courante.	Laver à l'eau chaude. Laver à l'eau froide.
Traitement par une solution diluée d'acide chlorhydrique pendant 10 minutes à 100° C. (ou mieux encore par l'acide chlorhydrique et l'acide acétique).	Traitement par l'alcool, par l'eau ; sécher ensuite à 105° C. pendant 2 heures.
Laver à l'eau courante.	
Traitement à l'alcool ; sécher à 100° C. pendant 2 heures.	

Les essais exécutés avec les deux méthode ont donné les résultats suivants :

Apprêt total (apprêt sec, plus humidité).

G. Tagliani :						Laboratoire des douanes.
Record	écru	10,933	(dont 6,226	p. 100	p. humid.)	16,854 (dont 6,226 p. 100 p. humid.)
—	fini	20,91	(— 5,369	—	—)	21,989 (— 5,369 — —)
B.	écru	12,96	(— 5,55	—	—)	14,696 (— 5,926 — —)
—	fini	26,257	(— 4,926	—	—)	28,091 (— 4,926 — —)
C.	écru	9,5	(— 5,63	—	—)	9,971 (— 5,63 — —)
—	fini	6,76	(— 5,204	—	—)	8,442 (— 5,204 — —)
Pilous	écru	10,584	(— 5,411	—	—)	10,191 (— 5,411 — —)
»		16,078	(— 4,045	—	—)	22,299 (— 4,045 — —)

De ce qui précède on déduit que, même en acceptant et accordant une certaine latitude dans l'établissement de la détermination de tout ce qui est éliminé comme apprêt (et qui comprend une partie du coton attaqué et transformé et aussi éliminé), on ne peut regarder la méthode suivie par la Direction des douanes comme la plus convenable pour calculer le remboursement de l'impôt sur la matière brute (coton).

La Direction des douanes appelle trop génériquement apprêt ce qui au contraire représente : humidité totale, apprêt, composés métalliques et organiques fixés sur les fibres même et qui est lentement éliminé au fur et à mesure que l'action mécanique et chimique détériore le coton.

En suivant la méthode du gouvernement et y apportant tous les soins et précaution, on obtient les chiffres indiqués ci-dessus, qui sont beaucoup plus exacts que ceux obtenus par le laboratoire analytique de la Direction des douanes :

	Déclaré	Trouvé
Record fini	15 —	25 —
B fini	16 —	45 —
C fini	8 —	20 —
Pilous fini	15 —	25 —

résultats qu'on peut regarder comme parfaitement exagérés (1).

C'est la Chambre de commerce de Milan qui a mis à ma disposition les échantillons de tissus ainsi que les données se référant aux chiffres « déclaré et trouvé ».

G. Tagliani,
Chimiste de la « Società Italiana Ernesto de Angeli », à Milan.

Milan : avril 1909.

La méthode rationnelle proposée par M. Tagliani, qui a été prise en considération par la Chambre de commerce de Milan, vient d'être soumise à l'examen de la Société chimique de Milan pour y apporter, si cela est nécessaire, quelques modifications. Il est à prévoir que la méthode sera acceptée par la Direction des Douanes italiennes.

Solution alcaline : soude caustique (NaOH) 2 p. 100 à 3° B.
Solution acidulée : acide chlorhydrique (HCl) 2 p. 100 à 2° B. ou mieux encore acide chlorhydrique 1,15 p. 100 (1° B.) plus acide acétique 2 p. 100.

(1) C'est la conséquence de la méthode même qui peut conduire à de très fausses appréciations, si on n'exécute pas attentivement les différentes manipulations.

LA TEINTURE DES POILS ET FOURRURES

Par M. FRANCIS J.-G. BELTZER.

(DEUXIÈME ARTICLE)

1re *Méthode avec mordançage préalable.* — Les peaux tannées sont immergées dans un bain tiède à la température de 25° à 35° C. au plus, contenant environ 10 kilogrammes de mordant par 100 litres d'eau.

On ajoute également 1 ou 2 kilogrammes de lactoline ou d'acide lactique.

Le trempage dure 1 journée au plus. On lève, on essore, on laisse égoutter et on abandonne les peaux à l'air pendant 24 heures environ.

Les peaux mordançées sont alors immergées dans le bain de campêche, contenant un peu de sulfate de cuivre.

On teint à la température de 30° à 35° C. en remuant les peaux doucement avec des perches ou des fourches, pendant 5 à 6 heures. On lève, on essore ou laisse égoutter et on abandonne à l'air pendant 1 ou 2 jours.

La nuance se développe de plus en plus et on peut terminer par un passage ou oxydation finale, dans un bain de bichromate de soude à 10 kilogrammes pour 100 litres. On laisse finalement l'oxydation se poursuivre à l'air, on lave, essore et sèche.

Si le noir obtenu n'est pas suffisamment foncé, on recommence une seconde, puis une 3e fois les passages en mordant, en teinture et en bichromate.

On demande souvent, dans le commerce, des peaux dont le cuir présente des nuances bleues violacées, tandis que les poils et jarres sont franchement noires. Ce résultat est obtenu par un mordançage préalable en alun et sel d'étain.

Les peaux sont passées dans un bain contenant :

Alun	10 kilogrammes
Sel d'étain	1 —
Lactoline	1 —
Eau	200 litres

On laisse le mordançage s'effectuer pendant 20 heures environ à la température de 30° à 35° C. On lève, laisse égoutter et expose à l'air pendant 2 jours.

On teint ensuite en bain de campêche avec sulfate de cuivre.

On expose à l'air, passe au bichromate et on lave finalement.

Pour obtenir un *bleu noir*, on mordance en alun de chrome et bichromate de soude, et on teint en campêche avec sulfate de cuivre.

Les gris et les noirs sont obtenus par mordançage en pyrolignite de fer, alun et lactoline, et teinture en campêche.

Avec de faibles proportions, on obtient des gris, qu'on peut foncer et monter jusqu'au noir, en augmentant la concentration des bains de mordants et de teinture.

2e *Méthode* (*sans mordançage préalable*). — Cette méthode est plus rapide, mais donne de moins bons résultats comme teinture directe. Elle est surtout appliquée pour le remontage des teintures « à la brosse ».

Dans ces conditions, le mordançage est inutile, surtout lorsqu'on remonte au « plonger » les noirs d'aniline effectués « à la brosse ».

Les peaux préparées au tannin sont immergées dans le bain de campêche monté à la concentration requise.

On ajoute souvent à ce bain une solution d'alun ou de sulfate de cuivre. On teint pendant 5 à 6 heures de 30° à 35° C., en remuant les peaux de temps en temps avec des fourches. On lève, expose à l'air et passe au bichromate facultativement.

On lave finalement, on essore et on sèche.

Après séchage, les peaux sont dégraissées au tonneau avec du sable chaud ou du plâtre. La nuance se démonte un peu, surtout sur le cuir, et on obtient finalement une fourrure pouvant être livrée à la consommation, sans crainte que la teinture salisse ou dégorge.

Par ce procédé, on teint surtout en noir les peaux de lapin, de lièvre, de poulain, de chèvre, etc.

Les nuances modes sont mieux réglées par la méthode précédente.

On teint également, par ces procédés, les cheveux et les crins ; on peut alors dans ce cas, sans inconvénient, pousser la température des bains jusqu'au bouillon.

Les crins et cheveux sont mordancés à l'ébullition avec les mordants déjà utilisés pour la laine (1). On peut alors les teindre en campêche, en garance ou alizarine, en cachou, en bois rouge, en bois jaune, en gaude, etc.

Teinture « au plonger » avec les colorants artificiels. — Comme avec les colorants végétaux, on doit, avant teinture, préparer les peaux en tannin ou noix de galle de façon à *nourrir* le cuir.

On utilise surtout, comme colorants, les paraphénylènes-diamines, qu'on applique sur les peaux préalablement mordancées.

Les couleurs *Nako*, *les Ursols*, *les paramines*, *les fourrines*, etc., sont des colorants de cette série, donnant des nuances variables suivant le mordant employé.

Avant de procéder à la teinture « au plonger », la fourrure a quelquefois besoin d'un dégraissage ou nettoyage plus ou moins complet. On exécute cette opération en brossant les poils avec une dissolution composée comme il suit :

On fait dissoudre, dans 10 litres d'eau chaude, 300 grammes de sel ammoniac et 75 grammes de sulfate d'alumine ; on ajoute à cette dissolution, en agitant fortement, un lait de chaux préparé avec 1 kilogramme de chaux vive et 20 litres d'eau. Le liquide ainsi obtenu est passé à la brosse sur

(1) Voir notre ouvrage *La Grande Industrie Tinctoriale*, pp. 880-885.

les poils. On fait sécher à une chaleur douce et on enlève la poussière de chaux par des *battages* et des *brossages* énergiques.

On peut alors entrer la fourrure dans le bain de teinture, ou lui faire subir d'abord le mordançage.

En général, on mordance les peaux dans un bain de bichromate de potasse ou de soude, mélangé de tartre émétique ou de lactate d'antimoine.

Pour *les nuances claires*, on emploie le bain suivant :

Eau	100 litres
Bichromate de soude	100 grammes
Antimonine	60 —

Pour *les nuances moyennes* :

Eau	100 litres
Bichromate de soude	150 grammes
Antimonine	70 —

Pour *les nuances foncées* :

Eau	100 litres
Bichromate de soude	300 grammes
Antimonine	150 —

On entre les peaux dans les bains de mordant à la température de 20°-25° C. et on remue doucement à la fourche, de temps en temps, pendant 3 ou 4 heures pour les nuances claires et 8 à 10 heures pour les nuances foncées.

On peut remonter ces bains de mordançage en les additionnant, à chaque passe, de la moitié des quantités initiales de produits.

On renouvelle les bains complètement après quatre ou cinq passages.

Après mordançage, on rince à l'eau et on entre dans le bain de teinture à froid.

La concentration des bains de teinture et la durée de l'opération varient suivant le foncé de la nuance et la nature de la fourrure.

En général, les tons clairs se teignent avec 1 gramme à 1 gr. 5 de colorant par litre d'eau ; les tons moyens, avec 2 à 3 grammes, et les tons foncés avec 4 grammes et plus. Les diverses paradiamines et les paramidophénols donnent des couleurs variables. (Voir *R. G. M. C.*, juin 1908, pp. 170-171.)

On plonge les peaux dans le bain, on les laisse ainsi en les remuant de temps à autre pendant 3 ou 4 heures, puis on ajoute 25 centimètres cubes d'eau oxygénée à 10-12 volumes par gramme de colorant et on teint à froid en remuant doucement pendant 8 à 12 heures. Pour des tons très foncés et suivant que la fourrure est plus ou moins difficile à pénétrer, on doit prolonger la durée de la teinture.

On lève, on laisse oxyder à l'air pendant une demi-journée, on rince et fait sécher à douce température.

Pour obtenir des noirs, on doit mordancer avec les bains suivants :

Eau	100 litres	(1) Bain au chrome
Bichromate de soude	500 grammes	
Antimonine	300 —	

ou :

Eau	100 litres	(2) Bain au fer
Sulfate de fer	300 grammes	
Antimonine	150 —	

ou :

Eau	100 litres	(3) Bain au cuivre
Sulfate de cuivre	300 grammes	
Antimonine	150 —	

Les mordants au fer et au cuivre donnent des noirs verdâtres.

Les « Ursols » et les « Fourrines » de diverses marques donnent des jaunes, des bruns clairs, des gris beige, des rouges, des verts, des marrons, des beiges clairs, des gris, des noirs, etc., suivant les mordants. (On peut employer aussi les mordants de cobalt, nickel, etc.)

Teinture « au plonger » en noir d'aniline associé aux paradiamines ou aux paramidophénols. — Procédé Green. — Les peaux tannatées et dégraissées sont entrées dans le bain de teinture à froid ; on les manœuvre de temps en temps pendant 3 à 4 heures ; on lève, on laisse égoutter et on sèche doucement à l'air.

Le noir monte progressivement et on achève de le développer par un passage dans une solution de bichromate de soude. On rince finalement à l'eau, on essore et on sèche.

Le dégraissage final s'opère, dans tous les cas, avec du sable chaud ou du plâtre, de façon à assouplir le cuir.

Nous donnons ci-dessous quelques compositions de bains d'aniline pour teinture « au plonger » par ce procédé :

Bain d'aniline.

Aniline	10 lit.	pour nuance claire
Acide nitrique	5 lit.	
Acide acétique	10 lit.	
Paraphénylène-diamine	500 gr.	
Sulfate de cuivre	1 kg.	
Eau	473 lit.	

Bain de développement.

Bichromate de soude	15 kilogrammes.
Eau	500 litres.

Suivant le foncé qu'on désire obtenir, on travaille avec des bains plus ou moins étendus. Il suffit de faire varier la quantité d'eau : la diminuer pour obtenir des noirs foncés, ou l'augmenter pour des tons clairs.

L'acide nitrique provoque une oxydation plus énergique de la nuance et donne plus de brillant aux poils, c'est pourquoi il entre ici dans la composition des bains.

La teinture « au plonger » avec les colorants basiques ou autres n'est pas très employée, car les nuances ne sont pas solides, elles ne résistent pas à la lumière, ni au dégorgeage au sable chaud ou au plâtre. Il est bien évident qu'on peut appliquer sur les fourrures les colorants artificiels déjà employés pour les cuirs ou les laines, mais il faut surtout tenir compte de la solidité exigée au dégorgeage et à la lumière.

Procédés mécaniques pour l'application des colorants à la brosse ou au plonger. — Dans un but économique plusieurs industriels ont breveté des machines effectuant un travail plus ou moins parfait pour l'application des colorants à la brosse ou au plonger. Nous citerons le B. F. 381192. 1907, de MM. Billaud-Fillias et Cie, effectuant mécaniquement le brossage des peaux. La machine se compose de brosses circulaires, qui, en tournant, distribuent la teinture, qu'elles puisent dans des auges spéciales, sur le poil de la peau en travail.

La peau avance dans le sens opposé à la rotation des brosses.

Cette machine, qui serait parfaite, si on travaillait sur des fourrures dont les poils seraient uniformément plantés, est absolument défectueuse dans la pratique. Les peaux sont d'abord de dimensions différentes et en outre les poils des flancs ne sont pas plantés dans la même direction que ceux du dos par exemple. Il s'ensuit que la brosse circulaire, qui travaille toujours dans un même sens, brosse certains poils normalement et les autres à *rebrousse-poil*, ce qui est désastreux pour l'uniformité et pour la regularité de la teinture.

De plus, le cuir est souvent atteint dans le brossage et la peau peut être brûlée surtout sur les flancs où elle est plus sensible et où les poils, se trouvant à contresens, découvrent la surface de la peau au passage de la brosse.

D'une façon générale, on peut dire que, jusqu'à présent, rien ne peut remplacer avantageusement le travail de l'ouvrier pour l'application des colorants à la brosse. Une main-d'œuvre exercée s'impose par suite de l'irrégularité de directions des poils sur la fourrure.

La teinture « au plonger » en revanche peut être effectuée mécaniquement, car les considérations précédentes ne sont plus à observer.

On peut utiliser en général tous les systèmes qui malaxent les peaux en vrac, dans le bain de teinture. Les tonnes rotatives contenant les bains de mordançage ou de teinture peuvent être employées; les cuves où on fait circuler les bains à l'aide de pompes, également; les barques qui drainent mécaniquement les peaux à travers le bain de teinture sont aussi utilisées, etc.

En ce cas, l'ingéniosité des industriels peut se manifester avantageusement et on peut employer bon nombre de machines existantes et appliquées pour d'autres usages de teinture en vrac.

En résumé, les lustreurs auront intérêt à employer, chaque fois que les circonstances le permettront, les procédés de teinture au plonger; les économies réalisées sont à envisager, mais il faudra aussi tenir compte de la qualité de certaines teintures qui ne peuvent être obtenues que par brossage.

L'industrie du *lustreur-apprêteur de fourrures* est très importante à Paris et à Leipzig, d'où proviennent les principales fourrures travaillées; on sait qu'une grande consommation de fourrures rehausse le prix sur la place de Paris, où la production n'est pas en rapport avec cette consommation colossale.

Espérons que les progrès réalisés par nos industriels parisiens pourront satisfaire toute la consommation française et annuleront les tributs payés à l'importation. (*Fin.*)

LES INDUSTRIES CHIMIQUES EN ITALIE

M. R. Lepetit a publié, dans l'*Italia Economica*, une étude intéressante dont nous trouvons le compte rendu dans le Bulletin de la Chambre de commerce française de Milan.

Le progrès des industries chimiques en Italie peut s'apprécier en consultant les statistiques officielles. Les chiffres que nous donnons ci-dessous représentent seulement les valeurs comparées des diverses années, mais non pas l'ensemble de tout ce que l'on pourrait comprendre dans ces industries.

Années —	Nombre des établissements	Valeur de production (en lire)	Nombre des ouvriers
1895	286	32.535.003	4.709
1896	305	35.531.311	4.994
1897	292	38.536.810	5.252
1898	289	44.054.647	5.311
1899	427	51.901.426	5.858
1900	438	63.740.878	6.637
1901	412	63.790.064	7.393
1902	426	66.089.664	7.197
1903	394	74.218.373	9.085
1904	397	72.647.737	9.398
1905	366	81.540.139	9.946
1906	268	102.324.593	10.397

Comme on a dit plus haut, dans ce tableau ne sont pas comprises toutes les industries qui ont quelque rapport avec la chimie (la fabrication du sucre, par ex.); néanmoins, cette exposition offre un grand intérêt.

Bien que l'on puisse considérer avec satisfaction l'augmentation progressive de la production italienne, il convient de rappeler que la production annuelle des industries chimiques en Allemagne dépasse la valeur d'un milliard.

Les statistiques officielles donnent encore d'autres données intéressantes, quoique toujours fort incomplètes, qui permettent de constater un progrès constant dans la production annuelle des principaux produits chimiques inorganiques; et celui qui veut suivre le développement de l'industrie chimique peut en constater le continuel accroissement dans les diverses branches. Les chiffres cités plus haut, pris dans le tableau de l'*Annuaire* de 1907, sont résumés des statistiques minières seulement. De la dernière statistique industrielle, il ressort qu'en 1903 le total de toutes les fabriques de produits chimiques était de 2.801, la puissance en chevaux dynamiques en activité était de 46.498 et le nombre des ouvriers de 34.994.

Nous prenons dans les statistiques officielles les chiffres que nous reproduisons dans le tableau suivant :

Les chiffres que nous y trouvons, bien qu'éloquents, ne reflètent pas assez le progrès des industries chimiques italiennes et sont muets au sujet des obstacles qu'ont eu à surmonter les fabriques en raison d'un ensemble de circonstances défavorables, telles que : le manque absolu de charbon de terre, l'insuffisance extrême des gisements miniers, la difficulté et la cherté

PRODUITS	QUANTITÉ EN QUINTAUX		VALEUR EN LIRE	
	1895	1906	1895	1906
Acide sulfurique	957,088	3,648,165	3.882,104	12,715,761
Acide nitrique	11,050	22,180	509,750	1,464,800
Acide chlorhydrique	57,500	120,210	301,000	695,580
Sulfate de cuivre	31,510	342,701	1,391,600	23,171 225
Sulfate d'ammonium	16,291	48,203	521,312	1,466,300
Sulfate de carbone	18 750	22,560	562,800	693,595
Carbonate de plomb (biacca)	73,040	46,700	3,038,170	2,861,800
Nitrate de potasse	7,500	18,000	390,000	900,000
Silicate de soude (solide et liquide)	19,000	37,200	150,000	292,800
Oxyde de plomb (minium et litharge)	51,050	22,300	1,804,230	1,139,600
Carbure de calcium	»	283,570	»	6,849,600
Hydrate, sulfate, carbonate et chlorure de barium	1,450	16,800	5,800	268,200
Poudres pyriques et feux d'artifice	11,121	20,602	1,192,075	3,865,984
Dynamite	4,204	»	1,910 850	»
Bâlistite et autres explosifs	»	9,132	»	3,760,947
Perphosphates et engrais chimiques	1,456,846	5,597,017	13,787,043	33,422 662
Bichromate (soude et potasse)	»	8 600	»	599,300

des transports, le prix exagéré des matières premières vu le régime fiscal grevant lourdement et, quelquefois d'une façon absurde, des produits de première nécessité, comme le sel, l'alcool, les huiles minérales, la nitrobenzine, le benzol, etc., moyennant des taxes, des droits ou des dispositions vexatoires. Il est vrai de dire qu'à certains égards ces conditions se sont quelque peu améliorées dans ces dernières années ; mais les récents traités de commerce n'ont même pas servi à rendre meilleure la situation générale de l'industrie. Quelques droits protecteurs, mais, disons-le franchement, exagérés en faveur du petit nombre et préjudiciables à la majorité, sont venus favoriser des industries qui, indubitablement, se seraient développées avec le temps et soutenues par elles-mêmes, vu les ressources naturelles en forces hydrauliques dont l'application à l'industrie chimique a été faite seulement depuis quelques années.

La *grande* industrie chimique (comme on la désigne) est bien représentée, en Italie, par la production de l'*acide sulfurique* qui suit une augmentation constante depuis l'année 1895 : point de départ (quint. 715.030) pour arriver en 1905 à 3.021.006 quintaux. La production s'est donc quadruplée dans ces dix années.

Comme on le sait, l'acide sulfurique est la base directe ou indirecte de presque toutes les branches de l'industrie chimique ; en Italie, cependant, on ne l'emploie pas pour la fabrication de la soude et la plus grande consommation en est faite pour la *production des superphosphates minéraux à l'usage d'engrais* ; cette production est allée en augmentant de 1.456.846 quintaux en 1895 à 4.590.190 quintaux en 1905, pour une valeur d'environ trente millions de lire. Ce qui démontre que la production de l'acide sulfurique et celle des engrais chimiques sont en étroite relation proportionnelle et marchent de front.

Une partie de la production de l'acide sulfurique est destinée à la préparation du sulfate de soude anhydre, principalement pour les verreries, ou du sel Glauber (sulfate de soude cristallisé) avec la production accessoire d'acide chlorhydrique : une autre partie sert à la préparation d'autres acides, comme l'acide nitrique, tartrique, acétique, outre le sulfate de cuivre.

La production de tous ces acides s'est grandement accrue dans ces dernières années, comme on peut s'en assurer en consultant le précédent tableau ; une autre production, qui est également en augmentation, est celle du sulfure de sodium, dérivé indirectement de l'acide sulfurique, dont la consommation s'est accrue considérablement.

Ces produits, dépendant de la fabrication de l'acide sulfurique, sont étroitement liés à la consommation du sel marin en exemption de taxe, dont l'usage a été rendu moins coûteux dans ces dernières années. Cette consommation de sel marin, en augmentation continue, est un autre indice de l'importance que prend l'industrie chimique italienne, mais elle est encore bien loin de ce qu'elle devait être.

Les industries du *carbonate de soude*, de la *soude caustique*, de l'*hypochlorite de calcium*, du *chlorate de soude* et du *chlore comprimé liquide* ont des rapports intimes à cause de l'emploi de sel marin. Tandis que, pour des raisons spéciales, trop longues à expliquer ici, l'installation, en Italie, de fabriques de carbonate de soude offre peu de probabilités et il faudra avoir recours à l'étranger, pendant longtemps encore, pour ce produit, dont l'importation a été de 290.664.000 quintaux en 1905, pour une valeur de 3.633.300 lire. Des établissements ont été créés dernièrement pour la production de la soude caustique, des hypochlorites et des chlorates ; cela est dû spécialement à la nouvelle application de l'énergie sous forme de courant électrique.

L'Italie est nécessairement tributaire de l'étranger pour les produits de la grande industrie chimique qui exigent, parmi les éléments principaux de fabrication, celui qui lui fait défaut, c'est-à-dire le charbon de terre.

Les progrès récents de l'électro-chimie, ayant rendu possible, par une méthode nouvelle, la production de sels sans avoir recours à l'usage du charbon, ont ouvert un vaste champ à l'activité de ce pays si riche en eau, dans les vallées des Alpes et des Apennins.

Outre les produits chimiques dont nous avons fait mention plus haut, ayant pour base le sel marin, il y a le carbure de chaux, la calciocyanamide, l'acide nitrique obtenu de l'air atmosphérique, l'aluminium qui dépendent directement de l'électrochimie ; aussi la fabrication de ces produits est, en bonne partie, déjà entreprise, le reste est en voie d'installation.

Soude caustique et chlorure de chaux. — Considérant les dérivés du sel marin, rappelons que l'une des transformations dues à l'électrolyse consiste dans la décomposition du dit sel en soude caustique et en chlore. La première s'obtient en solutions qui sont portées à une concentration suffisante ou à sec, au

moyen de l'évaporation ; le second est absorbé par la chaux vive, avec formation d'hypochlorite de calcium ou chlorure de chaux.

La *Società elettrochimica*, de Rome, possède différents établissements, dans un desquels se fabriquent ces derniers produits. La Société *Elettrica et elettrochimica del Caffaro* poursuit la même fabrication, utilisant 10.000 chevaux hydroélectriques dans la vallée du Caffaro, près de Brescia, avec l'application du procédé Solvay-Kellner, qui semble, jusqu'ici, le meilleur pour cette fabrication.

Une autre transformation du sel marin, pouvant être obtenu par le courant électrique, consiste dans son oxydation en chlorate de soude, produit largement employé par différentes industries : allumettes chimiques, pyrotechnie, teintures et impressions de tissus, etc., etc. Diversement, si, au lieu du sel marin (chlorure de sodium), on traite le chlorure de potasse de la même façon, on obtient le chlorate d'application analogue et dont on connaît le grand usage en pharmacie.

La Société électrochimique de Rome et une nouvelle Société Lombarde fabriquent ces produits dans de vastes proportions, et l'on peut prévoir sûrement le moment où l'Italie ne sera plus tributaire de l'étranger et où elle deviendra peut-être même exportatrice.

L'aluminium se produit dans l'établissement de Bussi appartenant à la *Società Italiana per la fabbricazione dell'alluminio*. Cette Société a son siège à Rome ; elle dispose de forces considérables et d'une excellente matière première qu'elle retire de la bauxite, abondante dans certaines parties des Abruzzes et qu'elle peut se procurer à des conditions très favorables.

La calciocyanamide, une des plus intéressantes applications de la chimie moderne en ce qu'elle permet de fixer l'azote atmosphérique sur le carbure de calcium sous forme d'un composé qui a un pouvoir fertilisant presque égal à celui du sulfate d'ammoniaque, est fabriquée, selon le procédé Franck, par la *Società italiana per la fabbricazione dei prodotti azotati*, laquelle émane directement de la Société électrochimique de Rome. L'établissement situé à Piano d'Orte (prov. de Chieti) est le premier qui ait fonctionné et qui produise en grand le nouvel engrais, dont l'importance doit devenir très grande comme source d'azote ammoniacale, si les sources actuelles de ce dernier venaient à paraître insuffisantes pour la fumure artificielle des terres.

L'azote est employé dans l'agriculture en quantités encore plus considérables sous formes d'acide nitrique, dans le nitrate de soude provenant du Chili, dont les immenses gisements de cette matière fournissent le monde entier dans des proportions qui ne font que s'accroître. Mais, déjà, les applications récentes de l'électrochimie permettent de produire l'acide nitrique combiné avec la chaux sous forme de nitrate de chaux, et de faire, ainsi, concurrence au produit du Chili ; de sorte que l'on n'a plus à redouter l'épuisement de ces gisements lointains.

La production du nitrate de chaux ne semble pas, pour le moment, établir une grande différence de prix avec le produit naturel comme concurrent de fertilisation : au contraire, l'acide nitrique obtenu de ce dernier, par l'action de l'acide sulfurique, est plus cher que l'acide obtenu en faisant passer l'air sous un arc voltaïque en conditions appropriées. Parmi les nombreux systèmes brevetés pour cette production, celui qui est spécialement employé est celui du docteur Pauling, fonctionnant déjà en Autriche. La Société Rossi et C. a installé ce système à Legnano, en utilisant l'énergie de plusieurs milliers de chevaux disponibles de nuit.

Une autre industrie électrochimique, qui utilise de grandes forces hydrauliques et qui est fort importante, est celle du *carbure de calcium*, dont l'usage, malgré quelques inconvénients, va toujours en augmentant pour l'éclairage et pour la transformation en calciocyanamide, comme il a été dit plus haut. Différents établissements fabriquent aujourd'hui cette matière, dont la production était déjà, en 1906, de 283.570 quintaux, évalués à 5.849.600 lire ; cette année, a eu lieu l'ouverture de la fabrique de Darfo (Brescia), à laquelle sont destinés 8.000 chevaux de force.

Une industrie qui a une certaine importance est celle du sulfate de cuivre, à cause de son application en grand dans la viticulture. La production, qui, en 1895, a été de 31.510 quintaux, a atteint, en 1906, 342.701 quintaux. La production italienne est, cependant, bien loin de suffire aux besoins du pays ; l'importation est toujours très forte ; en 1905, elle s'est montée (compris le sulfate double de cuivre et fer, en petites quantités ce dernier, cependant, au chiffre respectable de 306.837 quintaux, estimés à 15.955.524 lire. Il n'y a pas beaucoup à espérer sur l'avenir de cette industrie, à moins que ne surgissent des conditions nouvelles, attendu que la matière première (minerais cuprifères) est assez rare en Italie et que le marché est à la merci des producteurs étrangers américains et anglais se trouvant dans des conditions beaucoup plus avantageuses pour l'abondance de la matière première.

La fabrication du sulfure de carbone, introduite en Italie depuis environ quarante ans, alors qu'on commença l'extraction de l'huile des résidus d'olive, a pris une grande importance et s'est développée progressivement : à présent, la production, qui depuis 1898 s'est triplée, non seulement suffit aux besoins intérieurs mais encore prend son essor vers l'exportation.

L'eau oxygénée, qui dans ces dernières années particulièrement a eu une plus large application pour le blanchiment des tissus, a pris une notable importance dans certaines régions manufacturières : Lombardie, Vénétie et Ligurie.

Tous les sels de magnésie pour industrie et usages médicaux alimentés des matières premières largement répandues en Piémont et dans le Trentin (giobertite, dolomite et calcaires dolomiques, outre la magnésite grecque de l'Eubée) se fabriquent en vastes proportions dans les établissements du Nord de l'Italie et suffisent largement à la consommation du pays.

La production et le commerce de l'acide borique, qui auparavant formaient un privilège de l'industrie chimique italienne, ont perdu beaucoup de leur prospérité, depuis que l'Angleterre et l'Allemagne ont entrepris la fabrication, sur vaste échelle, de l'acide borique et du borax avec la matière première barocifère tirée de Stassfur et de la Californie. Cependant, l'exportation de ce produit signale une notable augmentation de 7.384 quintaux, dans l'année 1905, en comparaison de l'année précédente.

La fabrication des gaz comprimés a pris une importante augmentation dans ces derniers temps : spécialement celle de l'acide carbonique qui se propage de plus en plus, au fur et à mesure que ce gaz trouve de nouvelles applications, soit comme source de froid, comme moyen de gazéification des eaux de table et pour boissons, et comme puissant agent de consommation pour le vin et pour la bière. Les principaux établissements produisant l'acide carbonique liquide sont : la fabrique Henri et Jules Pegna de Florence, la plus ancienne de toutes, celles, plus récentes, de la Société *Dynamite Nobel*, de Avigliana, de G. Bruzzo à Gênes, de Carlo Erba à Milan, et d'autres encore moins importantes. La production dépasse un million de kilogrammes.

La fabrication des *produits de la distillation du bois* a fait aussi quelques progrès : acide pyroligneux, acide acétique, acétone, alcool méthylique, etc., etc. La *Società Italiana dei prodotti dell'industria chimica Candiani-Girardi* est la plus importante productrice dans cette branche d'industrie, avec les Établissements de Maccagno, Bagnasco, S. Maria del Taro, Bosco Calabre.

Comme dérivé important de l'acide méthylique, la Société Candiani et Girardi a entrepris cette année la fabrication, unique en Italie, de l'aldéhyde formique, plus connu sous le nom de *formol* ou formaline, employé comme désinfectant et comme matière première pour la fabrication de certains produits pharmaceutiques.

La fabrication de l'*amidon* a acquis quelque importance ; mais, cependant, la production ne suffit pas à la consommation intérieure : tous les ans l'importation de ce produit se monte à 11-12 milliers de quintaux, estimés à environ 500.000 lire. L'industrie du *glycose*, au contraire, s'est développée plus largement, au point que l'importation est nulle et que la production s'accentue de plus en plus vers l'exportation.

Les *Fabbriche riunite di glucosio, destrina ed affini*, de Milan, ont centralisé la production italienne de glycose en employant les procédés les plus puissants, les plus modernes et les plus rationnels. La matière première (fécule de pommes de terre), qui, il y a dix ans encore, était fournie par l'étranger, est produite aujourd'hui dans le pays, pour la majeure partie, surtout par les *Fecolerie italiane riunite* de Turin.

L'industrie de la *fermentation alcoolique* a fait aussi beaucoup de progrès : sur une production annuelle d'environ 220.000 hectolitres, 80.000 sont tirés des céréales, 80.000 de la mélasse, 60.000 des vins et des marcs de vin. La distillation de l'alcool de céréales et de mélasse a marqué de notables progrès, parce qu'elle a été concentrée dans des établissements qui l'ont perfectionnée au point de faire concurrence, pour la bonté des produits, aux meilleurs alcools étrangers. Les plus remarquables distilleries se trouvent dans la région du Nord et appartiennent à la puissante Société anonyme *Distillerie italiane*, dont le siège est à Milan.

Par un effet de la loi de 1905 sur l'exemption partielle de la taxe exagérée sur l'alcool destiné à l'industrie, après dénaturation, la consommation de ce produit, qui, auparavant, était limitée à 5.000 hectolitres annuels, est déjà parvenue à 40.000 hectolitres, et tout fait prévoir que d'autres applications industrielles feront augmenter ce chiffre d'une façon beaucoup plus sensible.

La distillation des marcs de vin prend aussi un notable développement, soit par l'œuvre de petites industries privées, soit par l'activité de coopératives, auxquelles on a fini par accorder des facilités fiscales après tant d'années de vexations de tout genre.

L'industrie des extraits pour la tannerie et pour la teinture, qui ne fait pas beaucoup parler d'elle, tient cependant une place honorable parmi les industries chimiques italiennes, et n'a rien à envier aux industries semblables de l'étranger : plus de la moitié de la production, qui représente en valeur plusieurs millions de lire, est destinée à l'exportation non seulement en Europe, mais encore dans les deux Amériques, en Asie et en Afrique. Les maisons productrices les plus importantes sont : Lepetit, Dollfus et Gansser, de Milan, Dufour frères, de Gênes, sans compter cinq ou six autres qui s'occupent spécialement de la production de l'extrait de châtaigniers pour la tannerie. Malgré que ces industries ne jouissent d'aucuns droits protecteurs, et qu'elles trouvent partout à l'étranger une haute barrière douanière, elles ont gaillardement conquis leur place sur le marché mondial. Le fait est digne d'être signalé que la maison Lepetit, Dollfus et Gansser exporte, dans l'Amérique du Nord, berceau de la tannerie au chrome, une partie des produits pour cette tannerie, préparés par des procédés et brevets qui lui sont propres.

L'industrie du *savon* est certainement parmi les plus florissantes, en Italie ; on compte de nombreuses fabriques, disséminées un peu partout : Bertelli et C., à Milan, Chiozza, Turchi et C., à Pontelagoscuro, Genevois et C., à Naples, etc. : pour l'importance de la production et pour l'excellente technique, elles peuvent lutter avec les fabriques étrangères. La fabrication des *bougies stéariques* ou de la *glycérine* étroitement liée à celle des savons, mérite aussi une mention spéciale : nous devons citer, parmi les principaux établissements, la maison Paganini et Villani à Milan, qui prépare tous les types de glycérine commerciale, depuis celle brute pour la saponification, jusqu'à la plus raffinée bidistillée, parfaitement limpide et incolore, pour une valeur de plus d'un million.

Les industries de la crème de tartre et de l'*acide tartrique*, ayant de grands rapports et étant étroitement liées à l'industrie œnologique italienne, devraient être essentiellement italiennes, si des conditions anormales, relatives au commerce de la matière première, ne faisaient pas émigrer artificieusement une bonne partie de cette dernière, qui sert à alimenter les industries étrangères. Néanmoins, dans ces dernières années, la production italienne de crème de tartre raffinée et d'acide tartrique a pris un énorme développement. La Société « Apula » de Barletta et la fabrique d'acide tartrique de Milan (pour ne citer que les deux plus importantes), produisent en quantités suffisantes pour les besoins du pays et encore pour l'exportation.

Les chiffres fournis par les statistiques douanières sont très satisfaisants : ils suivent une marche ascendante et, pour le moment, ils accusent 1.000 quintaux annuels.

Une autre industrie chimique, qui pourrait être exclusivement italienne, est celle de l'*acide citrique*, extrait, comme on sait, du suc de limon et de bergamotte. Sauf une faible quantité produite particulièrement dans les provinces de Palerme et de Messine, presque toute la production d'acide citrique est exportée en Angleterre et en Allemagne, sous forme de suc de limon cru ou concentré (aigre doux), ou de citrate de chaux brut.

Les produits chimiques pour usages industriels, agricoles, photographiques, sont fabriqués sur une vaste échelle, par de nombreux établissements, notamment dans l'Italie du Nord, et l'on peut affirmer que chaque jour il se fait un pas remarquable vers la prochaine émancipation de la production étrangère.

Les produits chimico-pharmaceutiques et galéniques méritent en dernier lieu une mention spéciale.

Si le manque naturel de charbon de terre et la cherté qui en résulte de cette matière première, source de tant de produits chimiques, si des difficultés fiscales et des traitements douaniers défavorables ont grandement entravé le développement de quelques branches de l'industrie chimique, il faut constater, malgré cela, que beaucoup de produits chimiques et pharmaceutiques ont pris, en Italie, un essor inattendu.

Qu'il suffise de citer les importantes productions de mannite, sucre de lait, sel de mercure, chloroforme, éther, sel de bismuth et de fer, acide lactique, extraits médicinaux et médicamenteux composés, et enfin, comme dernière production à s'affirmer, la série des produits chimiques purs pour usage scientifique. La maison Carlo Erba a entrepris depuis quelque temps

cette importante production, pour laquelle l'Italie était jusqu'ici tributaire de l'étranger. On peut citer encore d'autres maisons : la Società Italiana " Candiani-Girardi " — Bertarelli fils — Zini, Berni, Biancardi et C. — la Société anonyme César Pégna et fils — Paganini, Villani et C. — Bonavia et Negri — l'Institut National de pharmacologie — l'Institut Lombard de pharmacie, etc.

La production de médicaments synthétiques, pour lesquels l'Allemagne tenait auparavant la première place, prend également essor en Italie, et dans cette dernière année plusieurs remèdes nouveaux ont été mis dans le commerce par quelques grandes maisons.

Malgré cela, pour que l'Italie puisse être considérée comme nation industrielle sous le rapport des industries chimiques, il lui manque encore de nombreux coefficients, qui dépendent plus des hommes que des choses.

En 1906, un fort groupe d'industriels chimistes se sont réunis pour former à Milan l'*Associazione per l'incremento e la tutela dell'industria chimica italiana.*

Cette Association, comme l'indique son nom, a pour but de protéger énergiquement, et par tous les moyens légitimes, les manifestations de l'industrie chimique ; pour mener à bien un tel programme, on a recueilli les noms des personnes les plus en vue et cela est de bon augure.

La nouvelle Association a déjà mis à l'étude différents problèmes assez importants qui intéressent tous les industriels.

NOUVELLES COULEURS

Benzo bordeaux lumière 6 BL. — Benzo rouge lumière 8 BL (*Farbenfab. v. F. Bayer & Cie*).

(*Ech. n*os 107 *et* 108.)

L'intérêt de ces deux colorants substantifs réside dans leur bonne solidité à la lumière ; par contre, leur résistance aux acides est inférieure à celle du *benzo écarlate solide* 8 *BS*. D'ailleurs leurs propriétés, en général, sauf leur solidité à la lumière, sont semblables à celles des anciennes marques.

Les deux couleurs peuvent se combiner entre elles et servir pour nuancer d'autres colorants substantifs solides à la lumière.

Le coton se teindra comme d'habitude. Pour la mi-laine, on arrivera, en réglant la température, à avoir la même intensité sur les deux fibres. Le *benzo rouge lumière* 8 *BL* teint la soie comme le coton ; le *benzo bordeaux lumière* 6 *BL* réserve plus la soie.

En impression, les deux colorants peuvent servir à surteindre en rose ou en héliotrope, par foulardage, les impressions multicolores. La rongalite C., la poudre de zinc et l'étain rongent, en blanc, les teintures faites avec les deux couleurs.

Rouge pour drap BC (*Farbenf. v. F. Bayer & Cie*).

(*Ech. n*° 109.)

Ce colorant pour laine se teint, soit en bain faiblement acétique, soit sur laine chromée avant ou après teinture. Il peut donc s'employer avec les *bruns anthracènes à l'acide* ou en bain neutre, avec les couleurs de benzidine, pour la mi-laine. En impression directe, mi-laine, il fournit des nuances rouge et bordeaux ; en impression Vigoureux, on peut l'employer sur acétate de chrome.

Pour teindre, on entrera la laine à 60° C., dans le bain renfermant 10 p. 100 sulfate de soude et 3 p. 100 acide acétique, on monte au bouillon et après 30 à 40 minutes on ajoute encore 2 à 3 p. 100 acide acétique et continue l'ébullition, jusqu'à l'épuisement du bain.

Si l'on veut chromer, on y ajoutera alors la moitié du poids du colorant, du bichromate de potasse, en maintenant l'ébullition encore 30 à 40 minutes. La nuance chromée est un peu plus rougeâtre que la nuance non chromée.

Les alcalis et un fort foulon, font bleuir la nuance, elle jaunit par le soufrage.

Diazo orange brillant G (*Farbenf. v. F. Bayer*).

(*Ech. n*° 110.)

Ce colorant de la série des *diazo écarlate brillant* (voir *R. G. M. C.*, t. XII, pp. 144 et 192) se teint comme eux sur bain alcalin de sulfate de soude, 1 heure au bouillon ; après avoir rincé à fond, on diazote et développe avec le développateur A.

La couleur étant bien soluble est recommandée pour la teinture en appareil, de la bourre, des canettes et des bobines croisées, qui demandent une grande solidité au lavage.

Rouge rosol B extra. — Écarlate rosol G extra (*Farbenf. v. F. Bayer*).

(*Ech. n*os 111 *et* 112.)

Ce sont des colorants basiques teignant le coton mordancé au tannin en nuances vives, rose bleuâtre ou rose jaunâtre, recommandées uniquement pour la teinture ou l'impression du coton ou de la soie artificielle.

Mode d'emploi habituel aux couleurs basiques. La solidité au lavage est assez bonne, la nuance jaunit par les alcalis.

Rouge algol 5 G, en pate (*Farbenf. v. F. Bayer*).

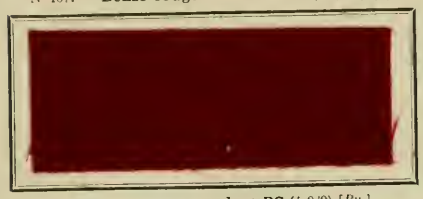
(*Ech. n*° 113.)

Ce colorant à cuve permet d'obtenir des nuances allant du saumon (10 p. 100 colorant) au rouge brique (35 p. 100), et possèdent les bonnes qualités des couleurs algol. Combiné au *rouge algol B* (voir *R. G. M. C.*, t. XII, p. 23), il fournit des nuances analogues au *rouge turc* ; combiné au *jaune algol R* ou 3 *G* (voir *R. G. M. C.*, t. XIII, p. 46), il donne des orangés plus ou moins rosés.

Le *rouge algol* 5 *G* se recommande donc, soit seul, soit en combinaison, pour la teinture en grand

N° 107. — **Benzo rouge lumière 8 BL** (3 0/0) [*By.*].

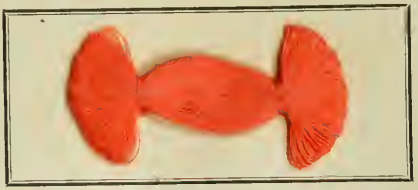
N° 108. — **Benzo bordeaux lumière 6 BL** (3 0/0) [*By.*].



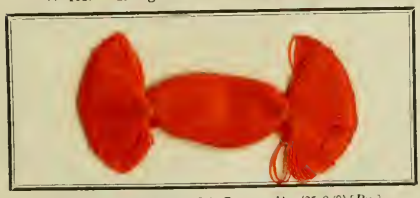
N° 109. — **Rouge pour drap BC** (4 0/0) [*By.*].

N° 110. — **Diazo orange brillant G** (Dév. A) (4 0/0) [*By.*].

N° 111. — **Rouge rosol B extra** (0,5 0/0) [*By.*].

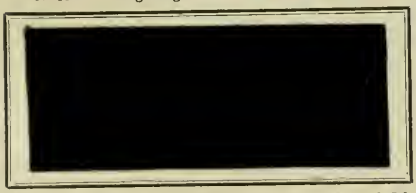


N° 112. — **Écarlate rosol G extra** (0,5 0/0) [*By.*].



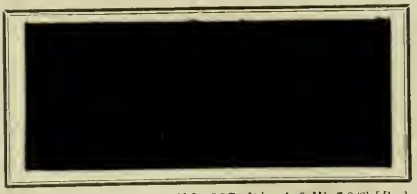
N° 113. — **Rouge algol 5 G**, en pâte (25 0/0) [*By.*].

N° 114. — **Noir thiogène MA extra fort** (8 0/0) [*M.L.B.*].



N° 115. — **Noir dianile spécial EBV conc.** (4,5 0/0) [*M.L.B.*].

N° 116. — **Diazo noir solide extra** (Dév. A & II) (7 0/0) [*By.*].



N° 117. — **Diazo noir solide MG** (Dév. A & II) (7 0/0) [*By.*].

N° 118. — **Noir à l'acide 4 BN** (3 0/0) et **Noir direct RC** (4 0/0) sur mi-laine.

teint sur fils et pièces de coton, pour articles destinés à être souvent lavés (blouses, chemises, etc.) ou exposés à la lumière (rideaux, etc.).

Noir thiogène MA extra fort (*Farbw. v. Meister, Lucius & Brüning*).

(*Ech. n° 114.*)

(Voir *R. G. M. C.*, n° 151 du 1er juillet 1909, p. 196.)

Noir dianile spécial EBV conc. (*Farbw. v. Meister, Lucius & Brüning*).

(*Ech. n° 115.*)

Ce noir, à ton violacé, complète le *noir dianile spécial EB*, dont la nuance est verdâtre (voir *R. G. M. C.*, 1906, t. X. p. 333). Il convient, comme ce dernier, à la teinture du coton sur bain de sel marin et de carbonate de soude. Pour l'échantillonnage, il faut se rappeler que la nuance devient plus violacée en séchant. La solidité au lavage est satisfaisante, on l'améliore en traitant la teinture par le *rouge azophore PN*. Si l'on désire une bonne solidité au foulon, on traitera la teinture une demi-heure, à 90° C., avec 2 p. 100 d'aldéhyde formique.

Diazo noir solide extra, MG et V (*Farbenf. v. F. Bayer & Cie*).

(*Ech. nos 116 et 117.*)

Le *diazo noir solide extra* s'emploie, sans diazotage, avec les couleurs de benzidine pour nuancer, en tons clairs, il résiste bien au lavage.

Pour avoir des teintes solides au lavage, on le diazote en développant avec le développateur A ou H. Le premier fournit des gris bleu allant au bleu noir; avec le second, on arrive à des noirs à reflet bleuâtre; dans les deux cas, les nuances sont solides au lavage et à la surteinte.

Le *diazo noir solide MG*, avec les mêmes développateurs, fournit des nuances plus rosées que celles du noir précédent. En développant avec un mélange des deux développateurs, le noir obtenu est plus beau et plus riche. La solidité au lavage et à la surteinte est bonne; un traitement au sulfate de cuivre, augmente la solidité à la lumière, qui sans cela est néanmoins satisfaisante.

Les deux noirs sont rongés en blanc pur par la rongealite ou la poudre de zinc.

Quant au *diazo noir solide V* (Echantillons nos 67 et 68), il fournit, par développement, des nuances plus bleues que l'ancienne marque *SD* (voir *R. G. M. C*, t. IX, p. 72) et bien solides au lavage.

Son emploi se fait, comme il est d'habitude pour les colorants directs, diazotés sur fibre et développés.

Colorants renol (*Chem. Fabrik. v. Weiler-ter Meer*).

Sous ce nom, la maison Weiler-ter Meer vient de lancer une série de colorants substantifs, voisins ou semblables aux couleurs azoïques directes connues (*chrysamine*, *benzopurpurine*, etc.). Le mode d'emploi et les propriétés sont ceux utilisés pour ces dernières couleurs.

Brun salicine au chrome S et T. — Brun rouge salicine RB (*Kalle & Cie*).

Ces colorants se recommandent par leur bonne solidité à la lumière, au foulon et au décatissage. On peut les teindre en un seul bain, c'est-à-dire en chromant après teinture, ou sur laine mordancée au chrome; par ce dernier procédé, les nuances sont un peu rougeâtres et plus pures. La nuance monte lentement et unit bien; le *brun T* monte un peu plus vite que le *brun S*, aussi est-il préférable de commencer à teindre avec l'acide acétique et d'épuiser ensuite à l'acide sulfurique. La teinture au mordant est plus terne.

On peut teindre dans des appareils en cuivre.

Pour l'ancienne marque *B*, voir *R. G. M. C.*, t. IX, p. 8 et t. III, p. 250.

Jaune salicine A. — Orangé salicine GR (*Kalle & Cie*).

Pour teindre avec le *jaune salicine A*, on prépare le bain avec 15 p. 100 de colorant, 10 p. 100 sulfate de soude et 2 p. 100 d'acide acétique; on entre la marchandise à 50° C., chauffe au bouillon, que l'on maintient 30 minutes. On ajoute alors 2 à 4 p. 100 bisulfate de soude et fait encore bouillir 30 minutes; le bain est alors épuisé; on laisse la température tomber à 70° C.; on ajoute 1 à 3 p. 100 bichromate et fait bouillir 30 à 40 minutes.

Pour *l'orangé salicine GR*, on monte le bain avec 10 p. 100 sulfate de soude et 4 p. 100 acide sulfurique; on entre la marchandise à 40-50° C., et teint quinze minutes à cette température, puis on monte au bouillon en 30 à 40 minutes, on y reste le même temps, puis laisse refroidir à 70° C.; on chrome comme ci-dessus.

L'orangé salicine GR est bien soluble et il unit bien; ses teintures résistent au foulon, au décatissage, à la lumière, etc. Il convient parfaitement pour le nuançage des couleurs solides.

Pour l'ancienne marque *jaune salicine 2 G*, voir *R. G. M. C*, t. II, p. 295.

Noir salicine AT. — Noir salicine C. — Noir bleu salicine A (*Kalle & Cie*).

Ces colorants se teignent sur bain de sulfate de soude et d'acide sulfurique et chromant dans le même bain.

Le *noir salicine AT* fournit un noir à reflet bleuté, très solide aux différents agents chimiques et atmosphériques, se rapprochant ainsi des anciennes marques *UT* et *VLT*. On peut teindre sur appareil et dans des vases en cuivre.

Le coton et la soie sont teints légèrement.

Quant au *noir salicine C*, s'il ne teint pas le coton, il teint fortement la soie. Ses qualités et propriétés sont les mêmes que celles du *noir AT*.

Le *noir salicine A* fournit, en nuance directe, un brun violacé passant, par chromatage, au noir bleuté. Si l'on teint sur laine mordancée, le ton est encore plus bleu. Ce colorant est recommandé pour les nuances gris bleu et pour nuancer les autres colorants salicine.

Les *noirs salicine* conviennent parfaitement pour l'impression Vigoureux.

Bleu indanthrène WB poudre (*Badische Aniline & Soda-Fabrik*).

Le *bleu indanthrène WB poudre* est destiné à la teinture de la laine en bourre, par teinture en barque ou chaudière et non en appareil.

Il est nécessaire d'opérer avec de l'eau de condensation, ou corrigée, à 60° C., par une addition d'oxalate d'ammoniaque (un demi-kilogramme à 2 kilogrammes).

Le colorant, dissous dans l'eau bouillante de condensation ou corrigée, est ajouté au bain, puis on met 10 à 15 kilogrammes sulfate de soude cristallisé. Une fois la laine entrée, on porte à l'ébullition, puis, après 15 minutes, on ajoute 1 kilogramme acide sulfurique à 66° B.

On fait encore trois additions semblables de quart d'heure en quart d'heure, soit en tout 4 kilogrammes d'acide et 2 heures à 2 heures et demie d'ébullition. Pour les nuances claires, il est préférable de remplacer l'acide sulfurique par l'acide acétique; la durée de l'ébullition peut être réduite.

Le cuivre rend la nuance plus verdâtre et plus terne; aussi est-il utile d'ajouter, au bain, 20 gr. sulfocyanure d'ammonium. Les mordants de chrome produisent le même effet, sans améliorer la solidité des teintures.

Le *bleu indanthrène WB* unit difficilement, la solidité au frottement et au lavage est modérée; la solidité aux autres agents est bonne.

Noir bleu d'alizarine GT poudre (*Badische Aniline & Soda-fabrik*).

Colorant acide teignant sur bain de sulfate de soude (5 à 10 p. 100 de sel anhydre) et d'acide acétique (4 à 5 p. 100 d'acide à 6° B.). Après avoir fait bouillir une demi-heure, ajouter en 2 ou 3 fois de quart d'heure en quart d'heure, 1 à 3 p. 100 d'acide sulfurique à 66° B. Quand tout est ajouté, faire encore bouillir 15 à 30 minutes, laisser tomber la température à 30° C. environ, puis chromer avec un demi ou trois quarts p. 100 de bichromate; porter de nouveau au bouillon, que l'on maintiendra encore une heure.

Bleu marine neptune BBT (*Badische Aniline & Soda-fabrik*).

C'est un colorant acide, qui fournit du bleu marine foncé bien solide à la lumière. On teint, comme d'habitude, sur bain de sulfate de soude (5 à 10 p. 100 de sel anhydre) et 2 à 3 p. 100 d'acide sulfurique à 66° B. Les propriétés tinctoriales sont analogues à celles du *bleu à l'éthyle B* ou du *bleu marine pour laine BN*.

Rouge d'oxamine BN (*Badische Aniline & Soda-fabrik*).

La nuance de ce colorant est plus pure et un peu plus jaunâtre que celle de l'ancien *rouge d'oxamine*; sur coton, il fournit un rouge bon marché.

Violet indanthrène RR extra pate (*Badische Anilin & Soda-fabrik*).

Cette nouvelle marque se distingue de l'ancienne *R* (voir *R. G. M. C.*, t. XII, p. 25) par sa nuance plus vive et plus rougeâtre, sa plus grande solubilité, qui permet de l'employer sur appareil. L'unisson est également meilleur. Même mode d'emploi, en teinture et en impression.

Or orangé indanthrène G pate (*Badische Aniline & Soda-fabrik*).

La teinture s'effectue, soit par le procédé de *l'anthraflavone*, soit par celui de l'*indanthrène*, en opérant à 40° C. seulement; au-dessus, les nuances sont affaiblies et ternies. La nuance, pour être complètement développée, doit être savonnée pendant 10 minutes au bouillon; elle résiste alors très bien à la lumière, au lavage, aux acides, au chlore et au soufre, au potting, au vaporisage, à la teinture.

Cynanthrol 3 G (*Badische Anilin & Soda-fabrik*).

Cette nouvelle marque se teint comme les anciennes (voir *R. G. M. C.*, t. VII, p. 271) sur bain de sulfate de soude (10 à 20 p. 100) et d'acide sulfurique (2 à 3 p. 100). Sa nuance est plus verdâtre que celle du *cyananthrol BGA*, elle unit plus facilement.

La solidité à la lumière, à l'eau et au lavage est modérée; celle au soufrage, au carbonisage, au décatissage et aux alcalis est bonne. Ce colorant est recommandé pour les nuances mode, il ne teint pas le coton.

Bleu d'oxamine BN et 3 BN (*Badische Aniline & Soda-fabrik*).

Ces nouveaux bleus fournissent des nuances un peu plus couvertes que les anciennes marques *B* et *3 B*, les propriétés et qualités sont les mêmes; toutefois le *bleu BN* est plus soluble et unit sensiblement mieux que le *bleu B*.

Vert bleu d'anthraquinone BX poudre (*Badische Aniline & Soda-fabrik*).

La teinture s'effectue, comme pour les colorants acides, sur bain de sulfate de soude (10 p. 100 de sel anhydre) et d'acide sulfurique (3 à 4 p. 100, à

66° B.). En nuance claire, il est bon de commencer la teinture avec de l'acide acétique.

La solidité à l'eau, au potting et au lavage est modérée; par contre, la résistance aux acides, décatissage, carbonisage et à la lumière est très bonne.

Bordeaux indanthrène B extra pate (*Badische Aniline & Soda-fabrik*).

L'avantage de cette marque sur l'ancienne *B* est de se prêter spécialement à la teinture sur appareil, les nuances sont aussi plus pures et plus jaunâtres.

La teinture s'effectue comme pour la marque *B*; quand on teint sur appareil, il est recommandé de traiter la marchandise, après teinture, pendant 20 minutes, avec 2 grammes peroxyde de sodium par litre. Il faut également observer qu'un excès de soude affaiblit la nuance et la bleuit; mais s'il n'y en a pas assez, le colorant se précipite.

Pour 150 litres d'eau, on mettra :

Soude caustique à 30° B	750 cent. cubes
Hydrosulfite en poudre.	170 à 340 grammes
Sulfate de soude anhydre . . .	500 à 2.250 —
Colorant	112 à 1.350 —

Après teinture. rincer à fond, en ajoutant à la première eau : 10 grammes hydrosulfite par 100 litres, puis passer en acide : 100 cent. cubes SO^4H^2 à 66° B. par 100 litres d'eau, rincer à fond, et savonner au bouillon.

Les bains de teinture peuvent être conservés et nourris avec les 3/4 de colorant, 1/4 de litre soude caustique, 100 à 450 grammes sulfate de soude anhydre et la même quantité d'hydrosulfite.

Rouge indanthrène G. pate (*Badische Aniline & Soda-fabrik*).

La teinte de cette marque est plus jaunâtre que celle de la marque *R* : les propriétés sont les mêmes ainsi que les qualités tinctoriales. Quand on teint sur appareil, il faut, après teinture, terminer l'oxydation par un bain froid, contenant environ 2 grammes de peroxyde de sodium par litre d'eau.

Noir direct RC. (*Farbenf. v. F. Bayer et Cie*). (*Ech. n° 118.*)

Le *noir direct RC* est destiné à la teinture de la mi-laine, par suite de sa propriété de bien couvrir le coton, les jarres et autres impuretés végétales existant dans la marchandise. On teint d'abord le tissu avec un noir pur laine, on rince et on teint le coton avec le *noir direct RC*.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Comité de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 9 juin 1909.*

La séance est ouverte à 5 heures et demie.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, E. Wild, Ch. Weiss, Léon Bloch, G. Jæglé, F. Weber, A. Brandt, H. Grosheintz, Baumann, L. Stamm, E. Kopp, G. Wyss, J. Dépierre, Vaucher, Battegay, E. Nœlting, L. Zuber.

M. Agostini assiste à la séance.

1. *Teinture. Chromate de plomb, ses propriétés colorantes.* — M. Léo Vignon a constaté que le chromate de plomb précipité à l'état insoluble jouit de la propriété de teindre les textiles. Il a examiné la conductibilité électrique d'un pareil bain de teinture. Voici la conclusion de cette étude : Le chromate de plomb ne se fixe pas chimiquement sur les textiles. C'est sans doute en vertu de l'attraction moléculaire que la fixation a lieu ; c'est cette attraction moléculaire qui est la cause des phénomènes de cohésion : adhésion, frottement, capillarité, viscosité, tension superficielle, etc.

Les textiles se comportent physiquement comme des corps poreux, et le chromate de plomb en suspension dans l'eau est assimilable, par la dimension de certaines de ses particules, aux granules ou micelles des colloïdes en fausses solutions. — Le comité vote l'impression de cette étude au Bulletin.

M. Albert Scheurer fait observer, à l'occasion de cette communication, que l'industrie de l'indienne tire parti, depuis de longues années, des propriétés que possèdent les précipités insolubles impalpables de se fixer sur les fibres textiles; on obtient ainsi ce qu'on appelle, en terme de métier, de fausses teintures. Elles ne résistent pas bien à l'action de l'eau, encore moins à celle du savon et ne sont utilisées, du reste, que pour teinter de crème, de mode, d'écru, en général de couleurs claires, les fonds qui ne doivent pas rester blancs.

Le bleu d'outremer, l'ocre, le noir de fumée, le vert Guignet et un certain nombre de laques ont été appliqués à ces usages.

La note de M. Vignon vise principalement un but théorique et fait partie d'une intéressante série d'études publiées partiellement dans notre dernier Bulletin.

2. *Teinture, influence de l'état colloïdal sur la* (—). — M. Léo Vignon a examiné les conditions dans lesquelles certains colloïdes peuvent être teints pour élucider le mécanisme des différents cas de la teinture. L'auteur a fait porter ses essais sur la gélatine et l'amidon à l'état de gelée. Il a constaté qu'il y avait teinture en présence de matières colorantes, telles que : roccelline, fuchsine, rouge Congo. Sa conclusion est que les propriétés tinctoriales de l'amidon le rapprochent du coton, tandis que celles de la gélatine offrent plutôt les caractères de la laine.

Le comité vote l'impression de cette étude.

3. *Blanchiment du coton. Déparementage.* — M. Ed. Justin-Mueller propose le nom de déparementage pour désigner les actions que les blanchisseurs mettent en jeu, au cours du blanchiment, pour débarrasser les tissus des matières amylacées insolubles, dont les chaînes ont été imprégnées avant le tissage. Il a examiné l'état de déparementage d'une série de tissus provenant de huit usines différentes et a comparé les résultats obtenus avec les procédés employés par ces différentes usines. Ces résultats sont consignés sur deux tableaux, qui permettent de saisir d'un coup d'œil le détail et l'ensemble du travail. Voici les conclusions de cette étude : La durée du lessivage paraît exercer l'influence la plus importante. Les différentes méthodes de blanchiment, employées judicieusement, permettraient d'obtenir des résultats également bons. L'acidage en acide sulfurique et chlorhydrique n'est pas d'une grande efficacité. La diastase (orge germée ou diastafor) est l'agent le plus radical et le plus efficace.

L'examen de ce travail est renvoyé à MM. Albert Scheurer et Ernest Gilliéron.

4. *Nigrisine, sa synthèse sur le tissu.* — Pli cacheté

n° 1027, du 16 mars 1898, de M. Jules Brandt. Rapport de M. R. Federmann. — Le rapporteur a examiné le pli et propose son impression au Bulletin, suivi de son rapport. — Adopté.

5. *Vaporisage. Détermination de l'air en présence dans le petit appareil Mather-Platt, dit vaporisage deux minutes à une température voisine de 100°.* — Dans les expériences faites par M. Albert Scheurer on a trouvé que l'atmosphère de la cuve renfermait environ 1,25 p. 100 d'air et que cette proportion restait constante pendant le passage des doubliers. On a fait passer dans la cuve cinq pièces de tissu chargé d'hydrosulfite-formaldéhyde *NF* conc. à la dose de 300 grammes par 100 mètres.

Voici les résultats obtenus :

Air trouvé dans l'atmosphère de vapeur (en volume):
Pendant le passage de la première pièce . 1,12 p. 100
— cinquième pièce . 0,30 p. 100

L'impression de ce travail est votée.

6. *Hydrosulfite de soude-formaldéhyde. Notice sur les progrès réalisés dans l'industrie de l'indienne par l'application de ce corps*, par MM. L. Baumann et G. Thesmar. — Ce travail se compose des chapitres suivants : Généralités, Historique, Constitution, Application. C'est une étude complète et fort intéressante, qui résume nos connaissances théoriques et industrielles sur un corps qui, depuis quelques années, a joué un rôle considérable dans la fabrication de l'indienne

L'examen de cette étude est confié à MM. E. Nœlting, F. Binder et H. Schmid.

7. *Colorants sulfines*, etc. Plis cachetés n°s 1767 et 1864, des 16 septembre 1907 et 30 septembre 1908. — M. Kopp s'était chargé de l'examen de ces deux plis. Sur sa demande, le comité désigne M. André Musculus comme rapporteur, à la place de M. Kopp.

8. *Apprêts des tissus. Procédés Agostini.* — Le comité, consulté, se déclare prêt, à l'unanimité, à entendre une communication de M. Agostini, et dont voici la teneur :

Les savons insolubles dans l'eau n'ont été utilisés jusqu'ici, en industrie textile, que pour l'imperméabilisation des étoffes: non seulement leur emploi avait été jugé impraticable, mais encore leur formation, au cours des opérations de l'apprêt, était considérée avec raison comme un des accidents contre lequel le praticien doit le plus soigneusement se garder (J. Dépierre, *Traité des apprêts*. Paris, 1904, p. 52).

M. Agostini est parvenu à rendre, au contraire, leur emploi possible et pratique, soit à l'encollage des fils, soit à l'apprêt des tissus, sans imperméabiliser ceux-ci.

Son procédé est basé sur la formation de savons au sein de la fibre textile et lors seulement du séchage de celle-ci, les éléments constitutifs desdits savons étant contenus, non encore combinés, dans une masse d'apprêt unique. De plus, les matières nécessaires à la formation desdits savons sont associées, soit à des corps gras neutres (huiles ou graisses végétales ou animales), soit à des hydrocarbures (huiles minérales insaponifiables, non volatiles au-dessous de 150° C.). Le mélange intime de ces savons, sous l'action d'une température élevée, avec ces corps gras neutres ou ces hydrocarbures, a pour résultat la production de corps extrêmement adhésifs et capables par là de fixer dans le fil lui-même, à la façon de l'albumine, une forte proportion de matières de charge ou d'apprêt quelconques.

La formation du savon insoluble dans la fibre au moment de la dessiccation présente un avantage très important. Lorsque, en effet, les éléments de ce savon se combinent, ils englobent et emprisonnent les autres matières qui les accompagnaient dans la masse d'apprêt. Ces matières, au lieu de former sur le fil un dépôt fragile, sans cohésion, que la moindre action mécanique désagrège, se trouvent fixées à l'intérieur du fil, liées énergiquement à la fibre textile par l'intermédiaire du « savon d'apprêt ». Il en résulte encore que le fil n'est plus seulement enduit comme dans les apprêts usuels, mais bien pénétré de substances et grossi.

Le tissu ainsi traité — où les matières d'apprêt sont absorbées par le fil — apparaît donc comme plus serré, plus épais, constitué par des fils plus gros que le tissu original, ce qui en augmente de beaucoup la valeur. Il acquiert aussi plus de résistance à la rupture.

Enfin, le produit résultant de la mixtion d'un savon insoluble avec une huile grasse ou une huile minérale a les qualités d'un adoucissant, et il permet d'employer pour la charge des colles, des gommes ou des matières amylacées en forte proportion, tout en conservant aux tissus la souplesse et le toucher doux qu'on désire.

Le procédés'applique aussi bien aux articles imprimés ou teints qu'aux articles écrus ou blanchis. Les nuances sont respectées et le traitement a encore pour effet de fixer davantage les matières colorantes, par suite du pseudo mordançage auquel on peut ramener son action. Il atténue notamment le dégorgeage à sec de certaines teintures.

M. Agostini soumet au comité, à l'appui de son exposé, un grand nombre d'échantillons.

Au nom du comité, le secrétaire remercie M. Agostini de son intéressante communication.

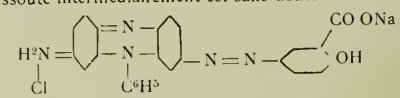
La séance est levée à 7 heures un quart.

REVUE DES JOURNAUX

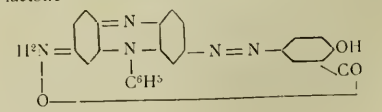
NOTES SUR QUELQUES DÉRIVÉS DES SAFRANINES, par M. **CH. GASSMANN.** (Pli cacheté du 14 décembre 1896.) [*Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, 1909, p. 84.]

Nous savons que le *bleu indoïne*, dû à la découverte de Ph. Julius, est le produit de réaction de la safranine diazotée sur le β-naphtol. J'ai trouvé qu'on pouvait étendre cette réaction aux acides carboxyliques des phénols ; il se forme alors une série de colorants bleu violacé à bleu noir, qui se fixent bien en impression en présence d'acétate de chrome.

Dans le cas de l'acide salycilique, la diazosafranine fournit, en solution alcaline, d'abord un liquide bleu, qui laisse précipiter peu à peu et surtout en présence d'alcali une lactone, qui est le colorant final. La couleur dissoute intermédiairement est sans doute



qui perd les éléments du chlorure sodique, fournissant une lactone



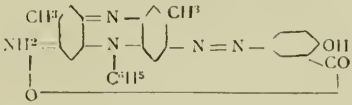
En effet, le colorant final, recristallisé de l'alcool (petits cristaux brillants avec reflet verdâtre), ne contient plus de chlore.

La nuance varie selon la safranine qui a servi de point de départ.

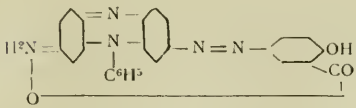
La phénosafranine ordinaire avec l'acide salicylique donne un bleu moins violacé que la tolusafranine.

C'est ce dernier colorant qui fournit les nuances les plus rouges. Allant vers le *bleu indigo*, on a la série suivante :

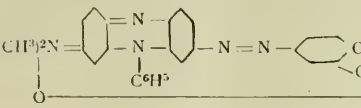
Safranine *T* terme le plus rouge de la série.



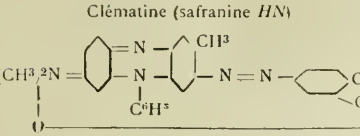
Phénosafranine.



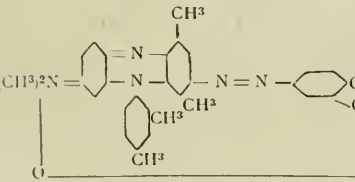
Fuchsia.



Clématine (safranine *HN*)



Giroflé (héliotrope au tannin).



Tous ces colorants se fixent bien sur laine chromée et en impression sur laine et sur coton en présence d'acétate de chrome. On imprime :

10 p. pâte de couleur (323 gr. safranine, 4020 p. de pâte).

10 p. acétate de chrome 16 p. 100.

10 p. acide acétique à 40 p. 100.

40 p. épaississant.

On vaporise une demi-heure, on lave et on savonne.

Remarquons que les dérivés des acides ortho- et métacrésotiques sont plus verdâtres ; ceux de l'acide α-oxynaphtoïque (1 : 2) donnent des bleus foncés, tandis que les colorants ayant comme second composant l'acide β-oxynaphtoïque du *PE* 216° se fixent difficilement en donnant des bleus noirs.

Tous ces colorants peuvent également être appliqués sur tannin, en donnant des nuances plus rouges et plus ternes.

Les colorants indamines et rubramines (Nœtzel, Istel) diazotés, fournissent également des colorants de cette série (1).

N. B. — Ces couleurs se rongent à l'acétate stanneux, en donnant des dessins rouges ; il faut alors ajouter du tannin au rongeant.

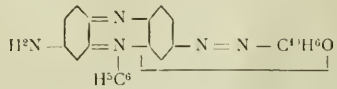
Rapport sur le pli cacheté n° 937 de M. **Gassmann**, par M. **NOELTING**.

Dans ce pli, M. Gassmann décrit un certain nombre de matières colorantes tirant sur mordants métalliques, dérivées des safranines diazotées et des acides phénolcarboxyniques, tels que : acide salicylique, acide oxynaphtoïque et autres.

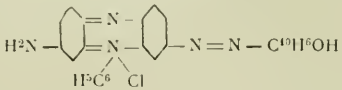
Des matières colorantes dérivées de safranines diazotées sont décrites dans de nombreux brevets. Le premier en date est le brevet allemand n° 38310, du 23 septembre 1885, de MM. Beyer et Kegel, à Leipzig. Les mêmes inventeurs ont demandé un brevet additionnel L. 3377, le 21 octobre de la même année, mais il a été refusé par le Patentant. (Voir *Moniteur Scientifique*, 1886, pp. 983-985.)

Dans ces deux documents ils revendiquent la fabrication de couleurs azoïques par l'action des safranines diazotées sur les phénols, les deux naphtols et leurs acides sulfoniques, les amines benzoïques primaires, secondaires et tertiaires, les deux naphtylamines et leurs acides sulfoniques, certains amidonaphtols et d'autres corps, mais ils ne contiennent nulle part les acides phénolcarboxyliques. Les inventions décrites dans ce brevet n'ont pas eu de succès, car les propriétaires l'ont laissé tomber dans le domaine public déjà deux années après.

En 1891, un brevet de la Badische Aniline und Soda-Fabrick, n° 61692, fit entrer les couleurs azo-safranines dans la pratique industrielle. La maison en question trouva, en effet, que le colorant bleu *insoluble*, obtenu par l'action de la diazosafranine sur le β-naphtol en solution et qui est



peut être rendu soluble à l'eau par un traitement à l'acide chlorhydrique, qui le transforme en



Ce dernier corps, connu dans le commerce sous le nom de *bleu indoïne*, colorant basique se fixant sur coton mordancé au tannin émétique, et même directement sur coton, a eu un grand succès, grâce à sa solidité et à son prix relativement peu élevé. Le brevet 85600 de la même fabrique donne une modification du procédé primitif. Les brevets 91721, Dahl et Cie, à Barmen, et 92015, Farbwerke Hœchst, décrivent des procédés pour obtenir directement ce colorant bleu soluble, le premier en évitant lors de la copulation tout excès d'alcali, le second en opérant même en présence d'acide.

Les brevets 105433 et 108497, des Farbweke Hœchst, décrivent des colorants bleus obtenus par copulation de *deux* molécules de diazosafranines avec une molécule

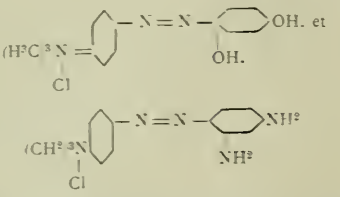
(1) Les échantillons joints à ce pli ont été déposés aux archives de la Société.

de β-naphtol. Il est probable que ce ne sont pas de véritables matières disazoïques, le β-naphtol n'en fournissant jamais, mais simplement des combinaisons moléculaires de *bleu indoïne* avec de la diazosafranine en excès.

Le brevet 78855, Cassella et Cie, décrit les matières colorantes obtenues par copulation avec les aminonaphtols hétéronucléiques, et le brevet 95668, de la même maison, celles obtenues en solution neutre avec les amines tertiaires. Ces dernières sont *bleu vert*, tandis que Bayer et Kœgel obtenaient en solution acide des dérivés rouges violacés.

Le brevet 128518, de Kalle et Cie, revendique la préparation d'un bleu au moyen de la monométhylaniline; les brevets 99574 et 104206, Farbwerke Hœchst, des bleus verdâtres au moyen des deux naphtylamines. Ces divers colorants se trouvent dans le commerce sous les noms de *naphtindone*, *bleu diazine*, *bleu Janus*, *vert diazine*, *vert Janus*, etc.

Enfin, d'après le brevet 95530, les Farbwerke Hœchst obtiennent des rouges brunâtres, en copulant les diazoafranines avec les colorants monoazoïques orangés



Vous voyez, Messieurs, que les colorants azosafraniques sont nombreux, mais qu'aucun dérivé contenant un acide phénolcarboxylique n'avait été décrit. La priorité de M. Gassmann, à ce point de vue, est donc incontestable et je vous propose, en conséquence, de demander l'impression de son pli cacheté, ainsi que du présent rapport.

NOTE sur la formation de colorants de la série indulinique, par M. **CH. GASSMANN**. (Pli cacheté du 14 décembre 1896.) (*Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, 1908, p. 89.)

J'ai trouvé que les produits d'oxydation des amines primaires, tels que le noir d'aniline, réagissent avec l'aniline et son chlorhydrate, en donnant des indulines bleues. Si l'on applique cette réaction aux produits de réaction de l'α-naphtylamine, on obtient des colorants qui sont probablement identiques avec la *rosinduline* et son dérivé phénylé. Ceci peut aussi être appliqué aux homologues de l'aniline. D'autre part, les produits d'oxydation de l'α-naphtylamine paraissent donner le rose de Magdala, lorsqu'on les fond avec l'α-naphtylamine en solution acétique. Si l'on remplace dans cette réaction les amines simples par des diamines comme la paraphénylènediamine, on obtient dans le cas du noir d'aniline des bleus violets et des indigos tirant sur tannin émétique et dans le cas du produit d'oxydation de l'α-naphtylamine un violet rouge au tannin. Ces colorants sont solubles dans l'eau et peuvent servir également en impression. L'action d'une partie de corps oxydé avec une partie de chlorhydrate de monamine et deux parties d'amine se fait à 130-180°, selon la nuance qu'on veut obtenir. Dans le cas d'une diamine, on opère avec parties égales et 1/10 de partie d'acide chlorhydrique. On laisse le tout vers 130-150°, on reprend par l'acide et l'eau bouillante, et on isole avec le sel marin.

Rapport sur le pli cacheté n° 938 de M. Gassmann, par M. **NŒLTING**.

Dans ce pli, l'auteur décrit la formation de matières colorantes de la famille des indulines, par l'action de l'aniline ou d'autres amines primaires ou de la paraphénylènediamine sur le noir d'aniline et sur les produits analogues obtenus par oxydation de la naphtylamine. Il paraît avoir échappé à l'auteur que l'action de l'aniline avait déjà été étudiée, en 1876, par M. R. Nietzk (*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 9, 1168), qui avait, comme lui, constaté la formation d'un colorant dont il avait même fait l'analyse et pour lequel il avait établi la formule $C_{36}H_{29}N_5$.

Quant aux autres faits énoncés par M. Gassmann dans son pli, je ne leur connais aucune antériorité.

Je vous propose, en conséquence, Messieurs, de demander la publication du pli de M. Gassmann, précédé du présent rapport.

RÉSERVE blanche au prussiate rouge sous couleur d'indanthrène, son association avec une impression noir d'aniline, par M. **CH. RACZKOWSKI**. (Pli cacheté n° 1493, du 23 août 1904.) (*Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, p. 91.)

Le présent pli cacheté a pour but de me garantir la priorité pour une nouvelle réserve blanche sous *bleu d'indanthrène* et *jaune de flavanthrène*.

Dans ce procédé on insolubilise par le prussiate rouge l'indanthrène en solution dans du sulfate de fer et sel d'étain.

Les échantillons ci-joints ont été obtenus de la façon suivante :

On imprime, sur tissu non préparé, un noir de diphénylamine ou d'aniline et la réserve suivante :

250 prussiate rouge.
750 épaississant gomme et kaolin.

Après séchage, on surimprime la couleur au *bleu d'indanthrène* contenant de l'acide tartrique, du sel d'étain, du sulfate ferreux, indanthrène en pâte (75 gr. par litre) et comme épaississant un mélange d'amidon et d'adragante.

Vaporiser une minute au Mather-Platt.

Dans le cas du noir d'aniline on vaporise avant surimpression pour développer le noir.

On passe en soude à 20° B. à 75° en présence de bioxyde de manganèse, puis on lave, acide en acide sulfurique à 40° B. et savonne à 75° pendant quelques minutes.

Ce procédé s'applique également au vert composé de six parties d'indanthrène et de cinq parties de flavanthrène.

Le blanc est supérieur à celui que donne le chlorate de soude.

On peut obtenir une réserve également avec le bioxyde de manganèse, mais cette méthode nécessite un passage en bisulfite.

Une réserve au bichromate de soude ou au prussiate jaune a donné un blanc inférieur.

La réserve qui fait l'objet de mon pli cacheté offre sur la réserve au chlorate-prussiate l'avantage de ménager la solidité du tissu.

Ci-joint quatre échantillons (1).

Rapport sur le pli cacheté n° 1493 de M. Ch. Raczkowski, par M. **M. BATTEGAY**.

L'auteur du pli n° 1493 préconise l'emploi du prus-

(1) Ces échantillons ont été déposés aux archives.

siate rouge comme réserve sous l'impression de colorants à cuves (indanthrènes, flavanthrène, etc.) appliqués au moyen de sulfate ferreux et sel d'étain.

J'ai répété les essais et je puis en confirmer les résultats satisfaisants quand les nuances ne sont pas trop foncées (voir échantillons ci-joints) (1).

Je n'ai trouvé aucune indication dans la littérature qui serait antérieure au sujet du présent travail de M. Raczkowski, et vous propose, en conséquence, l'insertion du pli dans le Bulletin, suivi du présent rapport.

CASÉINE (Applications de la), par **F. RICHARDSON** (*J. Soc. Dyers and Colour.*, 1909, p. 4).

La caséine peut être considérée, jusqu'à un certain point, comme un sous-produit de la fabrication du beurre. La production en est limitée, par le fait que le lait écrémé et le babeurre ou petit-lait sont d'excellents aliments pour les porcs, et que l'enlèvement de la caséine laisserait un résidu sans valeur au point de vue alimentaire, bien qu'on puisse s'en servir comme source d'alcool.

Quarante-cinq litres de petit-lait donnent 1.585 grammes de caséine et 2.040 grammes de sucre de lait. Pour 1 kilogramme de beurre produit, on peut compter 1 kilogramme de caséine dans le lait écrémé et le petit-lait. Le Danemark envoie à l'Angleterre, par semaine, environ 1.700 tonnes de beurre, correspondant à environ 88.000 tonnes de caséine par an.

Le lait de vache frais renferme environ :

Graisse	3,5
Sucre de lait	4,5
Caséine	3,2
Albumine	0,6
Protéine	0,1
Matières minérales	0,7
Eau	87,4
	100,0

Par l'essorage, on peut éliminer toute la graisse à 0,5 ou 1 p. 100 près. En ajoutant environ 1 p. 100 d'acide lactique au lait séparé et chauffant, la caséine brute se sépare. On la dessèche dans des cylindres ou dans un appareil à vide, vers 40°. Plus la température de séchage est basse, et plus le produit obtenu est soluble. On fabrique un produit plus pur en dissolvant la caséine dans un alcali et reprécipitant par l'acide nitrique : avec cette méthode, on élimine la plus grande partie des 6 p. 100 de graisse renfermée dans la caséine brute. La caséine purifiée a la composition suivante :

C	52,96
H	7,30
N	15,60
O	22.54
S	0,76
Ph.	0,84
	100,00

La caséine comme substitut de la gomme, de la colle, etc. — A cause de sa teneur élevée en azote, la caséine constitue un excellent milieu de culture pour les moisissures et les microbes de la putréfaction. Il faut lui mélanger un antiseptique comme le borax : caséine, 100 grammes ; borax : 50 grammes. On broie avec de l'eau et passe par un tamis fin.

Couleurs à la caséine. — La caséine est un acide qui donne des sels solubles avec les alcalis : dans le lait, elle est à l'état de dicaséate de chaux. Pour la peinture, on la mélange avec de la chaux : il ne faut donc ajouter au mélange que des pigments inattaquables par la chaux. En mélangeant le lait caillé avec un peu de chaux, on obtient un vernis de caséine, auquel on peut ajouter des pigments colorés. Ces couleurs peuvent être lavées à l'eau : au bout d'un certain temps, elles deviennent imperméables à l'eau, mais on arrive plus vite à ce résultat par un traitement à la formaldéhyde.

Parement des fils de coton. — Pour parer les chaînes, on emploie de la farine de froment, mais en l'employant seule et directement, on n'obtient pas un bon parement : il est préférable de l'empâter avec de l'eau et de la faire fermenter.

Pour la charge, on ajoute du china-clay ; pour adoucir des corps gras, comme le suif; comme antiseptiques, des chlorures de zinc ou de magnésium.

D'après G. Carmichael, on obtient un bon parement à la caséine avec :

Caséine	16 parties
Savon	8 —
Huile minérale ou végétale	60 —
Charge	200 —
Eau	300 —

L'addition de 3 à 4 p. 100 d'acide lactique ne précipite pas la caséine et permet de finir et de teindre les pièces en milieu acide.

L'auteur propose d'employer le mélange suivant :

Fécule ou amidon de maïs	20 parties
Caséine	2 —
Borax	1 —

Apprêt et finissage des pièces. — Pour le lin et le coton, on emploiera :

Caséine	4 parties
Eau	30 —
Chaux éteinte	1 —

Ajouter :

Savon dur	2 —
Eau	24 —

Les pièces, passées dans ce bain, passent ensuite dans un bain d'acétate d'alumine à 50-55°. La caséate de calcium devient insoluble et un court passage en eau à 95°, avec séchage subséquent, donne le résultat cherché.

On a proposé de passer les pièces à froid dans une solution alcaline : l'addition de formaldéhyde ou d'hexaméthylènetétramine détermine l'insolubilité, quand les pièces sont séchées à 80°, puis vaporisées.

L'auteur propose d'employer une solution de caséine dans le borax, et de traiter les pièces humides par les vapeurs de formaldéhyde dans une enceinte appropriée.

Imperméabilisation. — L'emploi du caoutchouc présente deux inconvénients : odeur désagréable, imperméabilité des tissus à l'air. D'après le procédé de Chevalott, les tissus perdent leur capillarité et l'eau n'est plus absorbée, sans que l'intervalle entre les fils soit bouché : on a donc l'imperméabilité à l'eau et la perméabilité à l'air. Les tissus peuvent être lavés à la benzine ou au savon.

Le brevet de Chevalott indique :

Caséine	40 parties
Eau	1 —
Lait de chaux	1 —
Savon dur	20 —
Eau	240 —

Les pièces, qui ont absorbé leur poids de cette préparation, passent par un bain d'acétate d'alumine à 50°. On passe ensuite en eau à 90°, sèche et repasse.

(1) Ces échantillons ont été déposés aux archives.

Impression du papier. — La caséine en solution dans le borax peut rendre des services en impression : elle peut remplacer l'albumine de sang, qui est plus chère et plus colorée. Il suffit de vaporiser vingt minutes, au lieu de deux heures, avec une couleur à l'albumine. On peut aussi laisser les pièces une dizaine de jours au repos, au lieu de vaporiser.

Industrie du papier. — Zanardi, constatant l'incompatibilité relative du savon de résine dans le papier avec la matière végétale, a mélangé la pâte à papier avec une dissolution de caséine, et ajouté de l'alun en solution, puis un peu d'acide sulfurique étendu, pour produire une réaction légèrement acide.

Eu égard à la petite quantité de caséine nécessaire et à la solidité du papier obtenu, le résultat est en faveur de la caséine. Grâce à l'action de la formaldéhyde sur les composés de la caséine, les papiers et les cartons imperméables trouvent de plus en plus d'emplois. Les papiers de tenture lavables, les boîtes en carton imperméable, les caisses pour cartouches sont très employées.

Finissage du cuir. — Quand le cuir a été teint, il est d'usage de se servir d'albumine du sang pour lui donner une surface unie et brillante. La caséine donne le même résultat, avec une économie de 80 p. 100.

Galalithe. — La caséine insoluble, traitée par la formaldéhyde, soumise à une forte pression, donne des plaques et des tiges, et en la mélangeant avec des pigments minéraux, avant de la durcir, on peut faire un grand nombre d'articles, qu'on fabrique ordinairement avec l'os, l'ivoire, la xylonite et le celluloïd : on peut imiter l'ivoire, l'écaille de tortue, l'ébonite, etc. Peignes, jeux d'échecs et de dames, manches d'ombrelles, cannes, porte-cigares, dominos, broches, etc., se fabriquent ainsi. Il en est de même des pellicules ininflammables pour cinématographes.

Installations électriques. — Une plaque de galalithe de 2 millimètres d'épaisseur ne laisse pas passer un courant de 10.000 volts : ce corps est donc tout indiqué comme isolant.

Vernissage des fûts. — On se sert de poix pour vernir les fûts de vin ou de bière, mais la poix se craquèle. Il se produit des fuites et les microbes pénètrent par les fentes du vernis. On introduit dans les fûts une solution concentrée de caséine, renfermant de la formaldéhyde, et l'on fait tourner jusqu'à ce que toute la surface en soit bien tapissée. Puis on laisse égoutter et bouche pendant une heure ou deux, au bout desquels l'intérieur est recouvert d'une couche insoluble et imperméable.

R.

TEINTURE

COTON (Taches de plomb sur fils de), par M. **W. PENNINGTON**. (*J. Soc. Dyers and Colour*, 1909, p. 45.)

L'auteur, il y a plusieurs années, avait observé la formation de taches brun foncé sur des fils de coton blanchis à la manière ordinaire à l'hypochlorite de chaux, et acidulés à l'acide sulfurique étendu. Ces taches ressemblaient à des taches de rouille, et on les considéra d'abord comme telles, parce que l'eau employée renfermait une petite quantité de bicarbonate en solution et, pourtant, elles ne présentaient pas les réactions habituelles du fer.

Finalement, on découvrit que ces taches étaient dues à du peroxyde de plomb, qu'on mit en évidence en plongeant les fils tachés dans une solution neutre, étendue, de la leucobase du vert malachite dans l'acide sulfurique : il se produisait immédiatement une coloration vert intense. La présence du plomb fut ensuite confirmée par les réactions ordinaires du plomb.

La nature des taches étant établie, il s'agissait d'en établir l'origine. Elles pouvaient provenir des trois cuves de blanchiment. L'une d'elles avait été, à un certain moment, doublée en plomb, qui avait été enlevé ensuite ; pendant la période où la cuve était garnie en plomb, il est certain que l'action des agents de blanchiment avait donné naissance à un sel de plomb, que le bois de la cuve avait absorbé, et que le chlore libre avait transformé en peroxyde de plomb ou en litharge. Les fils en contact avec ceux-ci pouvaient se tacher.

Les deux autres cuves n'avaient pas été doublées en plomb, et pourtant le même accident s'y produisit, quoiqu'à un moindre degré. L'oxyde puce de plomb PbO^2 se forme par la transformation du minium Pb^3O^4 sous l'action de l'eau de chlore. Or, les cuves étaient formées de planches de 4 pouces et on avait employé du minium pour fermer les joints. L'usure du bois avait produit la disjonction des planches et permis à la solution de chlore de pénétrer jusqu'au minium, qu'elle avait transformé en oxyde puce, capable de produire les taches en question.

R.

COTON. (Taches dues au silicate de soude), par M. **W. PENNINGTON**. (*J. Soc. Dyers and Colour.*, 1909, p. 45.)

On sait, depuis longtemps, que, dans certaines conditions, la silice peut agir comme mordant pour certaines couleurs d'aniline. L'auteur a eu l'occasion d'ajouter une solution de silicate de soude $Na^2Si^4O^9$, dans la soude caustique d'un appareil à haute pression. Les fils furent bouillis comme d'habitude, blanchis, acidés, lavés, teints en nuance pâle au *bleu méthylène 2 B*. Rien de spécial ne fut observé, sinon qu'à des intervalles plus ou moins réguliers les fils présentaient des taches foncées, indiquant, à première vue, la formation d'oxycellulose, mais un examen attentif montra que les fils n'avaient pas subi le moindre affaiblissement. Pour vérifier si l'accident provenait de la précipitation dans la fibre d'acide métasilicique, SiO^3H^2, les essais quantitatifs suivants furent entrepris :

1° On pesa 3 gr. 088 d'une partie des fils fortement tachés, et les incinéra dans un creuset de porcelaine. Le poids des cendres était de 0 gr. 006, soit 0,194 p. 100.

2° Les cendres furent traitées avec du fluorure de calcium et de l'acide sulfurique concentré, dans un creuset en platine, et les réactions de SiO^2 furent mises nettement en évidence.

3° Une partie non tachée des fils fut traitée de la même manière.

Avec 3 grammes, on obtint 0 gr. 0025 de cendres, ou 0,083 p. 100.

4° En traitant ces dernières cendres pour y déceler la présence de SiO^2, on n'obtint pas de réactions permettant de penser qu'une quantité appréciable de silice s'était déposée dans cette partie des fils.

5° Un échantillon des fils fortement tachés fut prélevé, pour être reblanchi dans une solution de chlorure de chaux à 1° T., additionnée d'un peu d'acide acétique. La coloration bleue disparut, mais, après lavage, une teinture en *bleu méthylène* fit reparaître fortement colorées les places où l'on avait constaté primitivement des taches.

On peut conclure de ces essais que les taches provenaient du dépôt irrégulier sur la fibre de silice finement divisée. L'accident fut réparé en reblanchissant les fils, lavant et passant à l'ébullition dans une solution étendue de soude caustique, pour enlever la silice.

R.

LE PROJET DE LOI SUR LES BREVETS D'INVENTION ET L'OBLIGATION D'EXPLOITER

Cette importante question a fait l'objet d'un exposé à la séance de la *Société des ingénieurs civils* du 18 juin 1909, dont voici un extrait :

M. Armengaud commence par rappeler les principes fondamentaux des lois qui ont institué les brevets, en indiquant la Grande-Bretagne comme ayant la première donné l'exemple par le statut des monopoles, édicté en 1623 par Jacques Ier. Plus d'un siecle et demi s'écoule avant qu'apparaisse la loi américaine, en 1789, qui est inscrite dans la Constitution des États-Unis. Arrive, tout de suite après, la première loi française de 1791, dont le rapporteur était le délicat poète chevalier de Boufflers. C'est lui qui combattit, dès cette époque, le principe de l'examen préalable, par des arguments qui auraient dus rester décisifs : Qu'est-ce que des censeurs en pareille occasion ? C'est un tribunal qui juge les choses n'existant pas, et qui à son gré leur permet ou leur défend de naître ; un tribunal qui craint d'être responsable quand il autorise et qui ne risque rien quand il proscrit; qui décide sans appel dans des causes inconnues, où l'expérience serait la seule procédure convenable et où le public serait seul juge compétent.

M. le chevalier de Boufflers, par une espèce de prescience, avait ainsi prévu tous les inconvénients du système de l'examen préalable inscrit dans la loi américaine et qui forme, en quelque sorte, la disposition principale des législations établies plus tard en Allemagne, puis en Autriche, dans les pays scandinaves et introduit dans la loi récente en Angleterre.

A l'examen fait *a priori*, M. Armengaud a proposé de substituer un examen *a posteriori*, qui, au lieu de porter sur des milliers de demandes, dont les trois quarts ne sont pas viables, s'appliquerait seulement à des brevets de quelque importance, à l'heure où ils seraient l'objet de contestations de la part des tiers. Ces contestations seraient portées devant un Tribunal technique adjoint aux Tribunaux ordinaires, d'après un mode de juridiction qu'il n'a pas le temps de développer aujourd'hui et qu'il essaiera de faire introduire dans le projet de loi général que son collègue et ami M. Bert va exposer tout à l'heure.

Personne, ici, n'ignore ce que c'est qu'un brevet. Tous ceux qui s'occupent d'industrie, et surtout les Ingénieurs, ont à compter avec un brevet, soit qu'ils aient été ou doivent devenir inventeurs eux-mêmes, soit qu'ils aient traité avec un breveté. Le brevet, d'une manière générale, a le sens d'un privilège ou d'un certain droit reconnu; c'est en réalité une déclaration, ou, si l'on veut, un acte de naissance de l'invention, un certificat qui, dans les pays à non-examen, comme en France, en Italie et en Belgique, ne présume en rien de la réalité de l'invention ou de sa valeur.

Mais si l'invention remplit les conditions voulues de nouveauté et de brevetabilité prévues par la loi, celle-ci en reconnait à son auteur la pleine et entière jouissance pendant un temps déterminé. Or cette reconnaissance est subordonnée d'abord à la nouveauté de l'invention et, ensuite, à cette condition formelle que l'inventeur en donne une description claire et loyale, pour que le domaine public puisse jouir de sa découverte à l'expiration du brevet. A l'inventeur, jouissance exclusive mais temporaire ; à la société, jouissance perpétuelle mais différée. Telle est la transaction équitable dont le premier effet est la révélation de l'invention. C'est parce que le brevet a été considéré comme une sorte de loi entre l'inventeur et la société, que la Cour suprême, cassant un arrêt de la Cour, rendu dans un procès en contrefaçon ou en nullité de brevet, peut examiner la question de fait, c'est-à-dire interpréter la description comme étant la loi du brevet.

Mais une fois le brevet obtenu, pour le maintenir en vigueur, dans tous les pays, sauf aux États-Unis d'Amérique, la loi impose deux conditions au breveté, qui sont : d'une part, le paiement d'une taxe à des époques généralement annuelles, et, d'autre part, l'obligation d'exploiter l'invention dans un délai déterminé.

L'article 32 de la loi française déclare déchu de tous ses droits : le breveté qui n'aura pas mis en exploitation sa découverte ou invention dans le délai de deux ans, à dater du jour de la signature du brevet, ou qui aura cessé de l'exploiter pendant deux années consécutives, à moins que, dans l'un ou dans l'autre cas, il ne justifie des causes de son inaction.

M. Armengaud explique ce qu'il faut entendre par le mot « exploitation ». D'après la plupart des jurisconsultes, il signifie non seulement la vente, mais encore la fabrication de l'objet breveté. C'est cette interprétation qui a été généralement adoptée par les tribunaux, dont il cite les décisions dans des procès où la déchéance était demandée par le défenseur poursuivi en contrefaçon. Tantôt, les tribunaux ont été très indulgents pour les inventeurs, en déclarant que la loi n'a voulu frapper de déchéance que celui qui, par incurie, négligence ou toute autre cause du même genre, a laissé improductive l'invention qu'il avait soustraite à la société au moyen du brevet (Cour de Douai, 1895); tantôt, au contraire, les juges ont été sévères, en ne voulant pas considérer comme suffisante, pour éviter la déchéance, l'exploitation réduite à la fabrication de quelques spécimens qui n'ont pas eu un cours commercial (Cour de Paris, 1er mai 1900).

Chez nous, la justice s'est montrée rigoureuse à l'égard des brevets pris par des inventeurs étrangers, lorsque ceux-ci, se bornant à quelques démonstrations de mise en œuvre, véritables simulacres d'exploitation, inondaient le territoire français de produits fabriqués en Amérique; tel a été le cas pour les inventions concernant les machines à coudre et les phonographes.

Un cas à citer est celui du procès intenté par les héritiers Gruson contre la Société Schneider et Cie; la Cour de Paris, dans un arrêt du 15 mars 1900, déclarait déchu le brevet des demandeurs, par le considérant ci-après :

« Ne justifie pas suffisamment les causes de son inaction pour être relevé de la déchéance pour défaut d'exploitation, le breveté dont le centre de fabrication est en Allemagne et qui, ayant des commandes en Roumanie pour les engins cuirassés faisant l'objet du brevet, n'a pas cru devoir organiser des ateliers de construction sur le territoire français, bien qu'il disposât des capitaux et ressources nécessaires pour faire fabriquer par des licenciés français. »

Sans multiplier ces exemples, on constate que les juges français, entrant dans l'esprit du législateur de 1844, ont entendu subordonner le maintien en vigueur d'un brevet pris en France par des étrangers à l'exécution des produits sur le territoire français, en vue de faire profiter l'industrie nationale.

C'est à cette considération, procédant d'un sentiment de particularisme, qu'a obéi évidemment le législateur anglais qui a rédigé l'article 27 de la nouvelle loi.

Dès 1878, au Congrès de Paris, on avait posé, au

sujet de l'exploitation, la question de la licence obligatoire et de l'expropriation pour cause d'utilité publique mais le vœu formé par la section française, écartant ces deux systèmes, était formulé ainsi qu'il suit :

« Le droit exclusif d'exploitation, qui appartient au breveté, ne saurait lui être légitimement reconnu qu'à la condition qu'il exploite effectivement et qu'il fasse profiter de son invention le pays dans lequel il a obtenu son brevet. »

Mais la disposition soumise à la Conférence Internationale, qui s'est réunie en 1880, se bornait à déclarer que l'introduction dans le pays où le brevet a été délivré, de la part du breveté, d'objets fabriqués dans l'un des Etats contractants, ne devait pas être une cause de déchéance. Comme cette disposition n'existait guère que dans la loi de 1844, ce sont les Français qui en faisaient abandon, pour obtenir, par contre, la reconnaissance du droit de priorité, si favorable à nos inventeurs, trop peu fortunés généralement pour prendre les brevets dans les autres pays.

La Conférence diplomatique, en 1880, a réglé définitivement la question de l'exploitation par l'article 5, ainsi conçu :

« Art. 5. — L'introduction par le breveté, dans le pays où le brevet a été délivré, d'objets fabriqués dans l'un ou l'autre des Etats de l'Union, n'entraînera pas la déchéance.

« Toutefois, le breveté restera soumis à l'obligation d'exploiter son brevet conformément aux lois du pays où il introduit les objets brevetés. »

Or ce dernier paragraphe avait l'inconvénient de laisser une trop grande latitude aux divers Etats qui, par leurs lois et leurs différentes législations, pouvaient très bien juguler le droit du breveté. Nous le constatons par la nouvelle loi anglaise.

Six ans après la convention, au Congrès de Paris de 1889, une disposition fut votée qui, imitée de la loi de 1844, disait qu'à défaut d'exploitation le breveté devait au moins justifier qu'il avait fait le nécessaire pour exploiter. Mais il restait toujours dans l'article 5 de la Convention quelque chose d'indéterminé, causant un véritable malaise pour les brevetés. La Convention, comme toutes les œuvres humaines, était une institution perfectible et c'est pour l'améliorer et même la modifier, en vue de la rendre plus apte à la marche du progrès, qu'il s'est fondé, en 1897, à Bruxelles, principalement sur la demande de quelques-uns d'entre nous et notamment le regretté jurisconsulte M. Pouillet, qui fit autrefois devant la Société une magistrale conférence, l'Association Internationale pour la protection de la propriété industrielle. Cette Association a organisé les divers Congrès qui se sont tenus presque annuellement depuis 1897 jusqu'à ce jour, et dont le but était de formuler des propositions à soumettre aux conférences diplomatiques dont les Gouvernements des puissances concordataires intéressées avaient décidé à plusieurs époques la réunion pour améliorer la convention d'Union de 1883.

Au premier Congrès de Vienne de 1897, M. Georges Maillard, le distingué avocat qui remplit avec tant de zèle et de talent les fonctions de Rapporteur général à tous les Congrès, avait rappelé dans son rapport général que son brillant confrère, M. Michel Pelletier, délégué de la France, avait au Congrès de Rome, en 1886, proposé par un article 5 que « chaque pays aurait à déterminer le sens dans lequel il fallait interpréter chez lui le terme *exploiter* ». Il ne cachait pas qu'en France le terme *exploiter* voulait dire *fabriquer*.

M. Armengaud poursuit à grands traits l'historique des Congrès internationaux, en s'arrêtant plus particulièrement sur ceux de Londres (1898), Paris (1900), Turin (1902), Berlin (1904), Liège (1905), Milan (1906) et Dusseldorf (1907), et montre que le principe de la licence obligatoire a été incessamment repris, modifié et abandonné. Chose singulière, au Congrès de Londres, il avait été abandonné, et on était revenu à la formule de l'article 32 de la loi française, permettant au breveté de justifier des causes de son inaction. C'est cette résolution qui a, d'ailleurs, été portée à la conférence diplomatique de Bruxelles, où l'on a adopté l'article 3 *bis* du protocole pour compléter l'article 5 de la Convention ainsi qu'il suit :

« Le breveté, dans chaque pays, ne pourra être frappé de déchéance pour cause de non-exploitation qu'après un délai minimum de trois ans, à dater du dépôt de la demande dans le pays dont il s'agit, et dans le cas où le breveté ne justifierait pas des causes de son inaction. »

Les puissances représentées à la Conférence de Bruxelles avaient jusqu'au 1er mai 1902 modifié leurs lois dans le sens de la disposition fondamentale ci-dessus. En France, les jurisconsultes ont pensé que, pour éviter toute équivoque, il y avait lieu de déclarer par une loi que les dispositions de la Convention internationale de 1883, avec les modifications de 1900, étaient applicables aux Français ; tel a été le but unique de la loi dite d'harmonie du 1er juillet 1906 et qui constitue le régime actuel pour ce qui concerne l'exploitation.

Le principe des licences obligatoires a été remis sur le tapis au Congrès de Berlin, en 1904, et sur le rapport de Me Allart, ancien membre du Conseil de l'Ordre, du barreau de Paris, a été votée la résolution suivante :

« Le défaut d'exploitation de l'invention brevetée doit avoir pour sanction non pas la déchéance du brevet, mais la licence obligatoire organisée par la loi intérieure de chaque État. »

Comme on n'avait pas su se mettre d'accord dans les Congrès précédents sur la manière dont on devait appliquer, dans la pratique, le principe des licences obligatoires, sur le rapport de Me Taillefer, le Congrès de Milan, de 1906, a décidé que, tout en maintenant la résolution du Congrès de Berlin, le Bureau du Groupe national dans chaque pays rédigerait un projet de loi, comme l'a fait l'Association Française pour la protection de la propriété industrielle, pour appliquer le principe de la licence obligatoire comme sanction du défaut d'exploitation.

Cette résolution fut confirmée au Congrès de Stockholm, mais, en outre, le Congrès, indépendamment de l'union restreinte (entre les pays qui ont déjà ou qui auraient une disposition comportant l'obligation d'exploiter ou la concession de licences), a recommandé de façon pressante la conclusion de traités particuliers analogues aux traités des 18 janvier 1892 et 4 juin 1902 entre l'Allemagne, d'une part, avec l'Italie, par lesquels les États contractants supprimeraient vis-à-vis l'un de l'autre l'obligation d'exploiter. Ainsi la conclusion de tous les Congrès, c'est que l'obligation d'exploiter pouvait être mitigée ou corrigée par des conventions particulières.

En somme, le sentiment qui semble se dégager de tous ces Congrès, c'est que l'on doit maintenir l'obligation d'exploiter, mais en en corrigeant l'application par des conventions particulières entre les États. C'est dans cet ordre d'idées que l'Allemagne a conclu tout récemment avec les États-Unis d'Amérique une convention, dont l'orateur a cru devoir signaler les dispositions par la voie de la presse (article du *Petit Journal*, du 17 mai).

Mais, prenant les devants et s'appuyant sur l'une des résolutions des Congrès précités, les Anglais, en rema

niant, en 1907, leur législation sur les brevets et les modèles et dessins industriels, y ont réuni, en ce qui concerne l'exploitation, d'une part, la licence obligatoire (art. 24) et, d'autre part, l'obligation d'exploiter dans des conditions particulièrement rigoureuses (art. 27).

D'après cet article, chacun peut en tout temps, après qu'il se sera écoulé quatre ans depuis la date d'un brevet, et un an au moins après l'adoption de la présente loi, adresser au Comptroller une demande en révocation d'un brevet, basée sur le fait que l'article ou le procédé breveté est *exclusivement* ou *principalement* exploité ou fabriqué en dehors du Royaume-Uni. Telle est l'épée de Damoclès que l'Angleterre suspend au-dessus de la tête des inventeurs qui se sont fait breveter dans la Grande-Bretagne.

Cette clause, véritablement draconienne, dirigée surtout contre l'invasion, sur le territoire britannique, des objets fabriqués sur le territoire allemand, spécialement les matières colorantes, a jeté une grande perturbation dans les esprits en France, et elle y a causé une inquiétude sans doute exagérée et particulièrement dans les Chambres de Commerce, où il ne paraît pas qu'on ait compris la signification des mots *exclusivement* et *principalement*.

Cela veut-il dire que, si un inventeur est breveté dans son pays d'origine, et en même temps en Angleterre, il devra fabriquer sur le territoire anglais sur une plus grande échelle que partout ailleurs ? Cela serait absurde. Non, sans doute, et il fallait attendre les premières applications de cette disposition pour comprendre le sens de l'interprétation qu'il convient de donner à l'article 27. Il y a eu jusqu'à présent une douzaine de demandes de révocation adressées au Contrôleur du Patent Office (premier degré de la juridiction) pour faire révoquer des brevets pris pour des inventions brevetées en Angleterre et mises en pratique dans d'autres pays. Trois de ces demandes ont été jugées par le Contrôleur, mais une seule a donné lieu à un appel près du juge Parker, de la Haute Cour de Justice. Malheureusement, comme vient de l'expliquer M. Henri Mesnil, avocat français à Londres, qui est bien placé pour suivre ces affaires, on ne trouve, ni dans l'opinion du Contrôleur ni dans les considérants du juge, une interprétation claire et nette du mot *principalement* (mainly). Ce qui paraît ressortir des considérations dont le juge Parker a entouré sa décision, c'est la confirmation de l'intention qu'a eue le législateur anglais de voir l'industrie de la Grande-Bretagne mise en état de profiter le plus avantageusement possible d'une invention étrangère.

Quoi qu'il en soit, pour répondre aux préoccupations légitimes suscitées par la loi anglaise, M. Gruppi, Ministre du Commerce, a déposé, à la date du 11 janvier dernier, un projet de loi spécial relatif à l'obligation d'exploiter les brevets, dessins et modèles.

M. Armengaud analyse l'exposé des motifs et donne lecture du texte du paragraphe *b*) que le projet a pour but d'ajouter à l'article 32 de la loi. Il est ainsi conçu :

« Art. 32. — Sera déchu de ses droits :

. . . . . .

« Le breveté qui aura exploité presque exclusivement ou *principalement* son invention hors du territoire de la République, ou qui, après un délai imparti par le Tribunal saisi de l'action en déchéance, n'aura pas justifié que son invention a été exploitée en France ou dans les colonies françaises dans une mesure suffisante.

« Ces dispositions sont applicables aux brevets en cours. »

Il passe sous silence l'article qui se rapporte aux dessins et modèles, et signale l'article 3 où il est dit que les dérogations pourront être apportées aux dispositions qui précèdent par des conventions diplomatiques. Il ajoute que M. le Ministre a été bien inspiré par cet article, car, en en devançant l'application et à l'imitation du Gouvernement allemand, le Gouvernement français, dès à présent, pourrait entamer des pourparlers avec le Gouvernement britannique pour équilibrer en quelque sorte la situation des inventeurs français brevetés en France.

M. Armengaud exprime le regret qu'on n'ait pas réussi à régler par la Convention de 1883 cette question de l'exploitation. Il se déclare partisan de la liberté dans le domaine économique comme dans le domaine politique, et il aurait préféré que les tendances des juristes se fussent portées sur un régime semblable à celui de la loi des États-Unis d'Amérique qui ne réclame rien à l'inventeur au point de vue de l'exploitation. L'expérience démontre qu'il n'y a pas de pays où le génie de l'invention soit plus stimulé que sur le territoire américain. La durée du brevet est de dix-sept ans ; il n'y a pas d'annuités à payer, et comme la loi est muette sur l'exploitation, le breveté a toute latitude pour attendre le moment opportun de tirer parti de son invention, soit en exploitant lui-même, soit en cherchant un licencié.

Ce délai de trois ans, attribué par la Convention et même porté à quatre ans par l'article 27 de la loi anglaise, peut paraître suffisant pour des inventions faciles à mettre en pratique ; il l'est trop pour des articles de mode. Mais quand il s'agit d'inventions comme un moteur à explosion, un métier pour la fabrication des tapis d'Orient, un procédé pour la fabrication de l'acier,... peut-on admettre qu'il faille mesurer l'intervalle dont aura besoin le breveté pour mettre son invention au point et en état d'entrer dans l'application pratique et industrielle ?

Au surplus, en admettant que l'invention soit arrivée au degré de perfection voulu, n'envisage-t-on pas déjà la difficulté et même l'impossibilité de satisfaire à la loi anglaise, qui veut qu'on fabrique dans le pays, sinon en totalité, du moins pour la plus grande partie, les objets brevetés que réclame la consommation de la Grande-Bretagne ?

Si l'on considère les brevets qui se prennent dans un espace assez long, on constate que dix-neuf fois sur vingt ils se rapportent, non à des inventions d'ensemble comportant un principe original, mais à des perfectionnements ou des modifications à des machines en usage, en un mot, comme le dit l'article 2 de la loi de 1844, à des applications nouvelles de moyens connus.

S'agit-il d'un procédé chimique comportant dix opérations, c'est une de ces opérations qui aura été changée ou améliorée. Si c'est un appareil, une machine d'une certaine complication composée de plusieurs mécanismes et d'un certain nombre d'organes, un seul mécanisme ou seulement quelques organes auront été remplacés par d'autres organes nouveaux. Dans ces divers cas, faudra-t-il que tout le procédé, dans son intégralité, soit mis en œuvre en Angleterre, de même que pour tout l'ensemble de l'appareil ou de la machine? Évidemment non, car il ne sera pas possible de séparer les éléments du procédé ou les organes de la machine qui sont dans le domaine public de ceux qui sont protégés par le brevet.

M. Armengaud cite comme exemple un brevet pris pour un mécanisme de direction dans une automobile, ou encore pour un aéroplane ; ce mécanisme devrait comprendre la commande, les tiges de commande, les chaînes de transmission, etc. Or, admettra-t-on que, si

ces engins sont commandés pour l'Angleterre, le breveté ne pourra les construire en France, soit dans une usine, soit dans celle de son licencié, que s'il en distrait ou qu'il ampute les organes brevetés en Angleterre, là où ils devront être exécutés ? Il serait donc conduit à suspendre le cours de la fabrication.

Il en est de même pour le traitement de certains articles manufactures : par exemple, un mode d'apprêtage, dont la particularité residerait dans la substitution du chauffage électrique au chauffage par la vapeur, combinée avec la pression. Ici, la décomposition des opérations est impossible.

Un exemple plus saillant est celui d'une invention consistant dans un dispositif de suspension du filament métallique dans une lampe électrique, ou encore l'application d'un enduit de *phospham*, qui, en dégageant de l'azote et du phosphore, a la propriété d'absorber les vapeurs métalliques qui, en se condensant à l'intérieur de l'ampoule, viendraient en ternir la transparence et l'éclat. Les électriciens savent que le montage du filament dans l'ampoule comme l'application de l'enduit, sont opérés avant qu'on fasse le vide dans l'ampoule. Faudra-t-il donc envoyer en Angleterre les ampoules et les filaments à part, ou, s'il s'agit seulement du deuxième dispositif, démonter la lampe, détruire le vide, en un mot tout démolir ?

La conséquence de ce qui précède, c'est que, si l'on veut appliquer strictement la loi anglaise, cela équivaut à obliger le breveté à trouver des licenciés en Angleterre, qui exploiteront ces perfectionnements comme licenciés de sa patente. Mais, alors, ces licenciés seront-ils outillés pour réaliser une fabrication semblable à celle de l'industriel français ?

On objectera que, le plus souvent, il pourra y avoir avantage à adopter cette sorte d'exportation de l'invention française, afin d'éviter les droits de transport et de douanes. Mais à cela on peut répondre que ces droits, la plupart du temps, n'augmentent le prix du produit que d'une somme bien inférieure à la plus-value que peut supporter un objet nouveau ou perfectionné, de telle sorte qu'en fin de compte l'industriel ou l'inventeur qui s'est fait breveter en Angleterre n'aura aucun intérêt à y transporter la fabrication de ses produits, d'autant plus qu'il y aura quelquefois à subir des frais généraux plus élevés.

Au nombre des considérations qui viennent à l'esprit, il en est une autre qui est celle-ci : sans contester qu'il y ait au delà de la Manche un esprit d'art et un sentiment esthétique, on peut bien dire que, pour certains articles où le goût doit dominer, les Anglais rivaliseront difficilement avec nos industriels et que, peu à peu, les articles fabriqués en Angleterre seront, sous ce rapport, inférieurs à ceux fabriqués en France.

Mais la considération la plus importante qui milite contre la disposition anglaise, c'est que les industriels britanniques, soit qu'ils veuillent être des licenciés, soit qu'ils cherchent à entrer en concurrence avec le breveté, commenceront par opposer la plus grande résistance aux offres qui seront faites par l'industriel-inventeur français de fabriquer, pour son compte ou comme licencié, les produits brevetés. Ils le feront attendre pendant un temps qui dépassera le délai imparti par la loi, et c'est seulement quand ce délai sera dépassé qu'ils trouveront intérêt à fabriquer le produit, en le considérant comme tombé dans le domaine public à la suite de la révocation à laquelle se trouvera exposé le brevet de l'inventeur, ou en ne le rémunérant qu'à des conditions dérisoires.

On voit par là que la situation du breveté est véritablement compromise. Ce n'est, je le répète, que pour les inventions ayant un caractère de première originalité, constituant un progrès marqué, tel que l'ont été, par exemple, l'invention de la machine Gramme, du téléphone, de la lampe à incandescence, du cinématographe, créant des industries qui n'existaient pas auparavant, qu'il sera possible à l'inventeur de trouver de véritables associés autre part que dans son pays. Chaque fois que son brevet portera sur des inventions moins bien caractérisées, sur des perfectionnements ayant cependant une certaine importance, il sera réduit au dilemme suivant: ou céder des licences pour une somme minime à des industriels anglais, ou perdre ses droits en ne satisfaisant pas aux obligations de la loi nouvelle. C'est ce moment que guetteront les industriels anglais, si la chose en vaut la peine, pour s'approprier l'invention et venir, comme des frelons, dérober le miel produit par l'inventeur.

Une seule raison pourrait être invoquée en faveur des partisans de la loi anglaise, c'est l'intérêt qu'il y a, bien avant l'expiration d'un brevet, à le voir exploité efficacement dans le pays. Cet intérêt, selon le législateur de la loi française, même à partir de 1791, est que l'invention profite à l'industrie nationale, c'est-à-dire que sa mise en pratique augmente la somme de travail, qui, dans un pays, est le meilleur facteur de sa richesse.

Ce motif est sans doute respectable ; mais c'est plutôt un trompe-l'œil. En effet, c'est pour satisfaire à cette obligation que les grandes Sociétés chimiques des bords du Rhin, qui fabriquent des matières colorantes, ont créé, en France, des succursales ; mais dans ces usines le personnel est surtout allemand et on se garde bien d'y laisser pénétrer les étrangers, pour ne pas laisser transpirer les secrets de fabrication.

Dans cette question il y a un point de vue qui échappe aux juristes et à ceux qui veulent enfermer l'inventeur dans cette forteresse de l'obligation d'exploiter, sous prétexte de lui maintenir un privilège dont d'autres articles de la loi ébranlent déjà la valeur : ce qu'il faut envisager aussi, c'est l'intérêt du consommateur. Or, quel est-il ? C'est qu'il puisse jouir aussitôt que possible des avantages inhérents à une nouvelle invention, sous forme d'une nouvelle machine ou d'un produit nouveau. Sans doute, pendant trois ans, le breveté aura le droit de faire franchir la frontière en introduisant ses produits ; mais cet intervalle expiré, comme il lui faudra les fabriquer dans le pays, il cherchera à se rattraper des frais de son installation en augmentant le prix des objets brevetés. Comme son privilège sera maintenu contre l'importation, il sera maître de les vendre le plus cher possible et peut-être à un prix plus élevé qu'il ne les vendra dans son propre pays; ce sont donc les consommateurs du pays qui seront à leur tour lésés ; c'est ce qui arrivera pour les consommateurs français en ce qui concerne les brevetés anglais, et réciproquement.

Dans un Congrès, on avait proposé un système applicable à l'Union Internationale, et d'après lequel il suffisait à l'inventeur d'exploiter son invention sur l'un des pays de l'Union, satisfaisant ainsi pour tous les autres à la condition prescrite par la loi pour l'exploitation. Cela voulait dire que l'on considérait tous les pays de l'Union comme constituant un seul Etat sous le rapport de l'exploitation.

C'est dans cet esprit que l'Allemagne avait passé des conventions ci-dessus relatées avec la Suisse et l'Italie et qu'elle a contracté la convention avec les Etats-Unis d'Amérique en date du 13 février dernier. D'après ces conventions, l'exploitation dans l'un des pays contractants est valable pour l'autre.

Que valent ces conventions ? Quelle appréciation doit-on formuler à leur égard ? Elles sont en quelque sorte

comme une alliance dirigée contre les autres pays. Cependant, puisqu'il faut lutter, tant qu'on n'aura pas adopté une des solutions dans le genre de celle qu'il va indiquer, M. Armengaud pense que, ainsi que M. Cruppi l'a prévu dans son projet de loi, il serait très désirable de parer les coups qui proviennent des conventions que l'Allemagne a passées avec les autres États, en passant avec l'Angleterre une convention analogue à la convention germano-américaine.

En terminant, M. Armengaud estime que le nouveau projet de loi devrait être amendé pour atténuer ce qu'a d'excessif la disposition empruntée à la loi anglaise, et il propose d'ajouter le paragraphe suivant :

« Cette déchéance ne sera pas prononcée s'il était en mesure de prouver qu'il a fait tous ses efforts par offres directes aux industriels de la branche à laquelle se rapporte son invention, pour leur vendre son brevet ou concéder des licences et s'il n'a pas opposé un refus non motivé à des demandes de licences à des conditions raisonnables. »

Par ce tempérament apporté à la loi, le breveté ne se verra pas privé brusquement de près du tiers de la durée de la protection que lui conférait son brevet et, d'ailleurs, sauf de rares exceptions, y a-t-il un inconvénient, un intérêt si grand pour la Société à devancer de quelques années la jouissance de l'invention? Pourquoi dresser de nouvelles embûches sur le chemin du breveté, qui a tant à lutter pour parachever et faire fructifier son œuvre ?

N'est-ce pas aux inventions que sont dus les progrès de la civilisation dans toutes les branches de l'activité humaine? N'est-il pas juste de dire que les découvertes scientifiques resteraient stériles, si l'inventeur, artiste et poète, esprit d'intuition et d'imagination, ne venait lui communiquer le germe de la vie ? Les inventeurs, et il faut entendre par là aussi les industriels, manufacturiers, ingénieurs qui, par un perfectionnement heureux, ajoutent au patrimoine du domaine public, méritent tous de figurer au premier rang parmi les bienfaiteurs de l'humanité.

M. H. Decluy demande la parole et dit qu'au Congrès de chimie appliquée, qui vient de se tenir à Londres, la section XI d'économie politique s'est préoccupée de la législation en matière de propriété industrielle et de la situation du breveté.

Le docteur Schweitzer a fait une conférence sur la « nécessité d'une législation internationale pour les brevets et les marques de fabriques », à la suite de laquelle une Commission fut nommée pour rédiger des propositions à discuter au prochain Congrès, qui se tiendra aux États-Unis en 1912. Voici le texte de la motion proposée au Congrès, par la section XI : « Que des Comités internationaux soient nommés pour être les représentants de toutes les nations participant au Congrès, pour étudier et formuler des propositions en vue d'une législation uniforme internationale des brevets et marques de fabriques, et que ces projets soient soumis au Congrès de 1912 pour y être discutés et sanctionnés. »

La même section XI, sur la proposition du docteur Schweitzer appuyé par le docteur Day et le docteur Echardt, a adopté la motion suivante : « Que les Comités des divers pays participant à la Convention internationale pour la protection de la propriété industrielle, soient requis d'étudier la nécessité d'adopter la règle suivante : la mise en œuvre industrielle dans un pays de l'Union protège le breveté contre la révocation de son brevet dans tous les pays de l'Union. »

M. le Président remercie M. Armengaud de la façon claire et intéressante avec laquelle il vient d'exposer les dangers et les mérites de la loi projetée. Il est certain que la loi, faite en réalité pour protéger l'inventeur, peut devenir un moyen de spoliation, et c'est à quoi, si l'on n'y prenait pas garde, l'on pourrait aboutir, avec cette obligation d'exploitation. Il faut, en effet, pour qu'une invention entre dans le domaine de la pratique, que l'inventeur puisse convaincre l'industriel et le financier qu'il y a lieu de développer et d'utiliser le résultat de ses recherches. Le régime de liberté préconisé par M. Armengaud semble donc préférable à M. le Président. Il faut beaucoup de temps et de travaux pour mettre une invention au point et l'on doit faire le crédit nécessaire à l'inventeur en le protégeant suffisamment pour éviter que les contrefacteurs ne puissent le déposséder injustement pendant cette période.

Après M. Armengaud, M. É. Bert a pris la parole pour une *Étude du projet de loi du 18 février 1909 sur les brevets d'invention. Examen des réformes proposées et critiques de certaines dispositions.*

M. Émile Bert expose qu'après avoir déposé, le 14 janvier 1907, le projet de loi concernant l'obligation d'exploiter les brevets dont vient de parler M. Armengaud jeune, le Gouvernement a présenté, le 18 février suivant, un second projet de loi, qui est beaucoup plus étendu et tend à modifier un grand nombre d'articles de la loi du 5 juillet 1844.

Ces deux projets de loi devraient être fusionnés ensemble, de façon à conserver, pour notre législation en matière de brevets, une loi unique et complète par elle-même. Cette réunion ne pouvant soulever la moindre difficulté, il est à espérer qu'elle sera réalisée par le rapporteur, avant que les projets soient discutés devant le Parlement.

Dispositions générales. — Le Gouvernement ne propose aucune modification aux articles 1 et 2 de la loi actuelle ; ces articles n'ont jamais donné lieu à des critiques sérieuses et la définition de la brevetabilité, telle qu'elle est donnée par l'article 2, apparaît encore comme la meilleure qui existe ; elle assure aux inventeurs une protection complète. D'un autre côté, de nombreuses décisions de jurisprudence en ont précisé le sens, de sorte qu'il n'y aurait que des inconvénients à modifier un texte dont l'interprétation ne soulève, en droit, aucune difficulté.

L'article 3 de la loi actuelle comporte, par contre, plusieurs modifications et additions.

Malgré les critiques qui ont été formulées contre le paragraphe premier du texte actuel, qui exclut de la brevetabilité les produits pharmaceutiques, le Gouvernement n'a pas cru devoir y apporter de modifications, afin de ne pas retarder le vote du projet de loi, qui comporte de nombreuses réformes sur l'utilité desquelles tout le monde est d'accord, tandis que la question de la brevetabilité des produits pharmaceutiques présente de réelles difficultés et ne manquerait point de donner naissance à de vives discussions, même si des mesures étaient prises (comme l'expropriation du brevet, par exemple) quand il s'agirait d'inventions intéressant particulièrement la santé du public.

Le second paragraphe de l'article 3, qui ne visait jusqu'ici que les « plans et combinaisons de crédit et de finance », a été étendu et la même règle sera désormais appliquée « aux combinaisons d'annonces ou de publicité ». Le projet veut par là donner plus de précision au principe qui exclut de la brevetabilité les inventions qui ne présentent aucun caractère industriel.

Enfin, le projet ajoute, à l'article 3, un nouveau paragraphe déclarant non brevetables les « découvertes, inventions ou applications qui seraient contraires à l'ordre ou à la sûreté publique, ou aux bonnes mœurs ». De telles inventions sont actuellement déclarées nulles par

l'article 30. Maintenant que les descriptions des brevets sont publiées *in extenso*, il a paru impossible de délivrer des brevets rentrant dans cette catégorie d'inventions.

Le projet de loi complète l'article 3 par l'indication de la procédure qui sera suivie pour aboutir au rejet d'une invention visée par l'un des trois paragraphes que nous verons d'analyser.

S'il s'agit d'une invention concernant l'ordre ou la sécurité publique ou les bonnes mœurs, ou les remèdes pharmaceutiques ou tous remèdes, la demande sera rejetée par arrêté du Ministre, après avis du Comité consultatif des Arts et Manufactures. Ce sera, au contraire, sur avis de la Commission technique de l'Office national de la Propriété industrielle que l'arrêté de rejet sera pris, s'il s'agit d'une découverte, invention ou application ne présentant aucun caractère industriel, comme les plans ou combinaisons de crédit ou de finance, d'annonce ou de publicité.

Pourquoi les inventions sont-elles renvoyées dans un cas à la Commission technique et dans les deux autres au Comité consultatif des Arts et Manufactures? J'avoue ne point le comprendre. Mais que ce soit l'un ou l'autre des organes qui soit appelé à examiner l'invention, cela importe peu ; ce qui me paraît beaucoup plus grave, c'est que des demandes de brevets puissent être rejetées, sans que les intéressés soient appelés à se défendre. Après l'arrêté du Ministre, il n'y a qu'un recours possible : le Conseil d'État.

La procédure sommaire indiquée dans le projet de loi est d'autant plus critiquable, qu'elle est encore appliquée dans l'article 12 lorsqu'une description est relative à plusieurs inventions.

Or, ces cas de non-brevetabilité sont complexes et il est souvent difficile de se prononcer. De plus, il est indispensable, de toute façon, qu'aucune invention ne puisse être rejetée sans que l'intéressé soit appelé à présenter ses observations et à défendre ses intérêts.

Le projet de loi augmentant le nombre des cas dans lesquels une demande de brevet peut être refusée, il est nécessaire de donner aux intéressés le moyen de faire valoir leurs droits avant que le Ministre soit appelé à prendre une décision, qui n'est plus susceptible que d'un recours devant le Conseil d'État ; procédure toujours longue et occasionnant des frais considérables, le plus souvent hors de proportion avec la valeur des inventions en cause.

Il serait facile de concéder à l'Administration les prérogatives qu'elle réclame (et dont je ne conteste point la légitimité), tout en donnant aux inventeurs les garanties qu'ils sont en droit de réclamer. Pour obtenir ce résultat, il suffirait de décider :

Que toute demande concernant les inventions visées dans les articles 3 et 12 sera soumise à l'examen de la Commission technique de l'Office national de la Propriété industrielle, devant laquelle l'intéressé devra être appelé à fournir ses explications écrites et verbales.

Les conclusions de cette Commission seraient notifiées à l'intéressé avant que le ministre prenne une décision. Dans le sens où l'inventeur estimerait que ces conclusions ne sont point justes ou qu'elles lui font grief, il aurait la faculté d'en appeler au Ministre du Commerce et de l'Industrie. Celui-ci transmettrait alors le dossier au Comité consultatif des Arts et Manufactures, devant lequel l'intéressé serait appelé à fournir, verbalement ou par écrit, toutes les explications qu'il jugerait utiles à sa cause. Et c'est seulement après avis de ce Comité que le Ministre statuerait par arrêté. Cet arrêté serait, bien entendu, susceptible de recours devant le Conseil d'État, suivant la procédure de droit commun.

Dans son article 4, le projet de loi n'apporte, en ce qui concerne la taxe des brevets, qu'une modification insignifiante à la situation actuelle : au lieu de payer la première annuité de 100 francs en une seule fois, avant de déposer le brevet, il serait loisible de fractionner cette somme en deux paiements : 50 francs au moment du dépôt de la demande et 50 francs au moment de la délivrance du brevet, c'est-à-dire quelques mois plus tard. Cette division de la taxe en deux versements est plutôt contraire aux intérêts des inventeurs ; il faut bien espérer qu'elle ne passera jamais à l'état de loi.

La France est actuellement le seul pays important où la taxe des brevets est uniforme ; toutes les législations étrangères ont adopté les taxes progressives, faibles pour les premières années du brevet pendant lesquelles l'inventeur a le plus souvent à lutter sans rien gagner, et plus importantes quand le breveté maintient son brevet pendant plusieurs années, ce qui indique qu'il en retire des bénéfices plus ou moins importants.

Depuis longtemps, les Associations qui s'occupent spécialement de Propriété industrielle, les Chambres de Commerce et les Groupements industriels demandent que les taxes de brevets soient modifiées en substituant une taxe progressive à la taxe uniforme. Le barème qui a été adopté dans les Congrès et qui paraît donner satisfaction à tous les intérêts en présence est le suivant :

25 fr.	pour la	1re	année	225	pour la	9e	année
50	—	2e	—	250	—	10e	—
75	—	3e	—	275	—	11e	—
100	—	4e	—	300	—	12e	—
125	—	5e	—	325	—	13e	—
150	—	6e	—	350	—	14e	—
175	—	7e	—	375	—	15e	—
200	—	8e	—				

Cette échelle des taxes présente le grand avantage de venir en aide aux inventeurs peu fortunés, en leur permettant d'obtenir un brevet à peu de frais et d'en acquitter facilement les annuités pendant les premières années, c'est-à-dire pendant la période, souvent assez longue, qui s'écoule entre le dépôt de la demande de brevet et le moment où l'exploitation de l'invention devient rémunératrice. Il est en outre à remarquer que le total des sept premières annuités ne s'élève qu'à 700 francs, c'est-à-dire au même chiffre qu'à l'heure actuelle ; mais les charges de l'inventeur sont considérablement allégées pour les quatre premières années, et c'est seulement à partir de la huitième année qu'il a à subir une légère augmentation de taxe, mais alors son brevet doit lui procurer les bénéfices appréciables ne lui rendant pas ces paiements onéreux, sans quoi il ne les effectuerait point.

Pourquoi le Gouvernement n'a-t-il pas proposé cette taxe? uniquement parce qu'elle aurait pour résultat de produire une légère diminution dans le rendement des taxes pendant les premières années d'application. D'après les relevés établis par l'Office national de la Propriété industrielle, le produit des taxes des brevets s'est élevé, en 1902, à 3.508.600 francs. Si la taxe progressive indiquée ci-dessus était substituée à la taxe uniforme de 100 francs, il en résulterait un déficit de 802.500 francs pour la première année d'application de la nouvelle loi, qui s'abaisserait rapidement et disparaîtrait au bout de peu d'années en supposant que le nombre des brevets reste constant. Mais il est absolument certain que l'abaissement de la taxe, pendant les

premières années, aurait pour effet immédiat une augmentation sensible du nombre des brevets déposés, de sorte qu'au bout de très peu d'années (quatre ou cinq ans au plus), le rendement de la taxe progressive serait aussi élevé que celui de la taxe uniforme, et il deviendrait même bien vite supérieur, par suite de l'augmentation du nombre des brevets.

Il faut espérer que le Parlement ne se laissera pas influencer par la perturbation bien minime que l'adoption de la taxe progressive indiquée ci-dessus apporterait, pendant très peu de temps, dans les recettes du budget, alors surtout qu'il est certain qu'au bout de trois ou quatre années au plus ce léger déficit se transformerait en excédent.

Formalités relatives à la délivrance des brevets. — Le système actuel de la délivrance des brevets, sans aucun examen préalable, est maintenu : il faut féliciter le Gouvernement de ne point s'être laissé séduire par les avantages, beaucoup plus apparents que réels, de l'examen préalable tel qu'il se pratique en Allemagne et dans quelques pays étrangers, qui occasionne aux inventeurs des dépenses considérables, sans compter les déceptions et les ennuis.

Mais le projet bouleverse le mode actuel de dépôt : les brevets peuvent, en ce moment, être déposés à la Préfecture de chaque département, où un procès-verbal constatant l'heure et le jour du dépôt est remis à l'intéressé. Ce mode d'opérer n'a jamais donné lieu à la moindre critique, et l'on se demande pourquoi le Gouvernement voudrait supprimer le dépôt dans les Préfectures, en centralisant tous les dépôts à l'Office national de la Propriété industrielle, mais en donnant aux inventeurs la faculté de transmettre leurs brevets par la poste.

Les perturbations que la dernière grève des facteurs et employés des Postes et Télégraphes a apportées dans la transmission des correspondances serait déjà un argument suffisant pour faire rejeter une réforme dont l'utilité est des plus douteuses. Mais il y a nombre d'arguments, encore plus sérieux, qui militent en faveur du maintien du système actuel. D'après le nouvel article 9, l'enregistrement des demandes serait fait dans l'ordre de réception à l'Office national de la Propriété industrielle ; par suite, les demandes adressées de Paris, ou des villes peu éloignées de Paris, seraient enregistrées avant celles des villes plus éloignées ; par exemple, une demande adressée de Versailles serait enregistrée deux ou trois jours avant une demande venant de Toulouse, Nice ou Alger, bien que celle-ci eût été expédiée à une date antérieure. Et puis comment se fera le classement des demandes qui arriveront simultanément à l'Office ? Pourquoi l'une sera-t-elle placée la première et une autre la dernière ?

Ce classement présente un intérêt capital, car le brevet produit ses effets à partir du moment même du dépôt et il n'est pas rare de constater que des inventions analogues, quelquefois identiques, sont déposées à quelques jours, voire même à quelques heures, l'une de l'autre.

Le système actuel donne aux inventeurs toutes garanties : celui qui est considéré comme étant le premier, est celui qui a opéré son dépôt avant tous les autres; pour trancher la question, il suffit de se reporter à l'heure mentionnée sur le procès-verbal de dépôt.

Le projet de loi, remplace ce procès-verbal par « un des deux exemplaires de la requête portant le visa de l'Office ».

Ce double de la requête sera évidemment envoyé par la poste ; s'il ne parvient pas à l'inventeur, celui-ci ne pourra justifier de son droit de priorité.

Enfin, le procès-verbal actuellement dressé au moment du dépôt constitue, à tous les points de vue, une garantie aussi bien pour l'inventeur que pour les tiers.

Les transmissions directes par la poste nécessiteraient une augmentation considérable du nombre des employés de l'Office, par suite un surcroît de charges appréciables pour les contribuables, sans aucun profit pour les inventeurs. Au lieu de créer de nouveaux fonctionnaires, il serait bien préférable de diminuer les taxes afférentes aux brevets.

Il serait donc excessivement regrettable de bouleverser les usages actuels au détriment des véritables intérêts des inventeurs, et il est à désirer que les articles 6 à 10 de l'ancienne loi soient maintenus dans leurs grandes lignes.

Le projet de loi supprime ensuite la faculté qu'ont actuellement les inventeurs de retarder la délivrance de leur brevet; cette innovation n'est pas plus heureuse. Pour la justifier, l'exposé des motifs affirme que le secret de l'invention pendant un an « est contraire à l'intérêt de l'Industrie, en général, et souvent des inventeurs eux-mêmes : le crédit d'un inventeur auprès des industriels et des capitalistes ne peut manquer, en effet, d'être profondément atteint par le maintien de la faculté accordée au breveté de conserver son brevet secret pendant un an, en créant ainsi une longue période d'incertitude préjudiciable à tous ». Ces arguments sont purement spécieux et absolument contraires aux réalités de la pratique.

L'exposé des motifs prétend que le « brevet secret est contraire aux intérêts des inventeurs » ; cette affirmation est d'abord toute gratuite : il y a de nombreuses circonstances où un inventeur a, au contraire, le plus grand intérêt à ce que l'invention pour laquelle il a demandé un brevet ne soit pas immédiatement connue des tiers, afin de lui permettre de faire, en toute sécurité, des essais qui le conduiront peut-être à des perfectionnements importants.

Il est à remarquer d'ailleurs que c'est une simple faculté que nous demandons pour les inventeurs ; ceux qui ne voudront point en profiter n'auront qu'à ne pas réclamer l'ajournement de la délivrance de leur brevet.

L'exposé des motifs indique aussi que le « brevet secret est contraire à l'intérêt de l'industrie ». Est-ce bien certain ? C'est un point encore contestable et que l'on pourrait discuter s'il n'y avait pas d'autres brevets secrets pendant un an. Or, si nous considérons la situation actuelle, que constatons-nous ?

La moitié environ des brevets déposés en France sont demandés par des inventeurs appartenant aux pays adhérents à la Convention internationale de 1883. Pour le plus grand nombre de ces brevets, le secret d'un an existe en fait. En effet, l'inventeur étranger a un délai de propriété d'un an pour prendre son brevet en France après avoir déposé un brevet à l'étranger. Comme nous ne connaissons pas en France le libellé des brevets étrangers, ceux qui sont déposés sous le bénéfice de la Convention internationale jouissent, en réalité, du secret d'un an. Pourquoi refuser à un inventeur français la faculté qui est accordée à tous les étrangers appartenant aux pays de l'Union ? cela est inadmissible.

Les brevets sont généralement délivrés, en Allemagne, en Angleterre, aux États-Unis et dans nombre d'autres pays industriels importants, plus d'un an après leur dépôt. Est-ce que cela est nuisible à l'industrie de ces pays ! ! !

L'article 12 contient de nombreuses modifications à la législation actuelle concernant les formalités à remplir

pour le dépôt des brevets d'invention et qui est d'une rigueur excessive : si l'une des formalités mentionnées dans les articles 5 et 6 de la loi de 1844 n'est pas remplie, le brevet doit être refusé.

Or, il y a lieu de distinguer entre les formalités de pure forme et celles qui sont substantielles. Le projet fait une heureuse distinction entre elles ; s'il s'agit de l'omission d'une formalité accessoire ou de pure forme, la demande de brevet sera renvoyée à son auteur afin qu'il la rectifie ; le brevet ne sera refusé que quand il s'agira de l'inaccomplissement d'une formalité indispensable pour la création du droit au brevet, comme par exemple l'absence de description.

Le texte actuel de l'article 12 porte que la demande de brevet sera rejetée si elle n'est pas limitée à un objet principal. Cette disposition est unanimement considérée comme excessive, à tel point qu'elle est rarement appliquée ; un arrêté ministériel du 9 septembre 1901 a déjà cherché à en adoucir les conséquences, en ordonnant qu'en pareil cas les pièces seraient renvoyées à l'inventeur, avec invitation de restreindre sa demande à une invention unique.

Le projet de loi suit les mêmes vues, mais il va plus loin : il accorde à l'inventeur, dont la demande est entachée de complexité, la faculté de la régulariser, soit en la restreignant, soit en la divisant en autant de demandes de brevets spéciaux qu'il y a d'inventions différentes, qui porteront toutes la date du dépôt initial, à la seule condition de verser les annuités afférentes.

L'ensemble de ces dispositions mérite approbation, sous réserve cependant de la procédure à organiser pour l'examen des demandes. Les cas de complexité étant le plus souvent fort délicats, il serait nécessaire d'adopter, pour leur examen, les règles que nous avons indiquées relativement aux cas de rejet prévus à l'article 3.

L'article 13 déclare que la taxe de dépôt sera acquise au Trésor en cas de rejet ou de retrait. Cette mesure se justifie facilement ; cette taxe n'est qu'une juste compensation des frais d'administration auxquels donne lieu le dépôt ; en outre, la mesure proposée est utile, pour mettre un frein au dépôt des demandes oiseuses ou inconsidérées.

La proclamation des brevets délivrés, tous les trois mois, dans le *Bulletin des Lois* est une mesure surannée, qui n'a plus sa raison d'être depuis qu'il existe un catalogue spécial des brevets et que ceux-ci sont intégralement publiés par fascicules séparés ; c'est aussi à juste titre que le nouvel article 14 substitue la publication d'un catalogue de tous les brevets à l'insertion de leur titre dans le *Bulletin des Lois*.

Aucun changement n'est apporté à l'article 15 stipulant que la durée d'un brevet ne pourra être prolongée que par une loi.

Certificats d'addition. — Les articles concernant les certificats d'addition sont à approuver entièrement, sans la moindre réserve. Les modifications apportées aux articles 16 et 17 ne comportent que des changements de rédaction nécessaires pour les mettre en harmonie avec les autres articles du projet.

Mais l'article 18 comporte une innovation importante et des plus heureuses. Si les certificats d'addition prennent toujours fin avec le brevet auquel ils sont annexés, il en sera désormais autrement quand un brevet viendra à être annulé pour défaut de nouveauté et qu'un certificat d'addition comportant une invention réelle, parfaitement nouvelle et brevetable, lui sera annexé ; dans ce cas, le certificat d'addition ne suivra pas le sort du brevet, il continuera à être valable pour la durée que le brevet avait encore à vivre, à la condition seulement de payer les taxes qui lui étaient afférentes. Le nouveau texte est justement favorable aux inventeurs qui ne peuvent pas toujours connaître les antériorités opposables à leur brevet (question d'appréciation souvent difficile à trancher en fait), et il était véritablement excessif de les dépouiller de leurs découvertes, quand celles-ci étaient réelles, et uniquement pour le motif que l'on avait demandé un certificat d'addition au lieu de prendre un brevet spécial.

Transmission et cession de brevets. — Les modifications apportées aux articles 20 et 22 sont aussi des plus désirables. Elles ont pour effet de simplifier les conditions de transmission de la propriété des brevets à des tiers par la suppression du paiement anticipé des annuités restant à échoir et de l'obligation de l'acte notarié ; désormais les intéressés pourront adopter la forme des actes sous signatures privées pour tous les contrats concernant les brevets. Le nouveau texte de l'article 20 institue par contre la transcription, à l'Office national de la Propriété industrielle, d'un extrait de tous actes concernant les brevets. C'est une excellente mesure, peu rigoureuse pour les intéressés, mais qui permettra aux tiers de se renseigner facilement sur les personnes qui ont des droits sur un brevet déterminé.

Le nouvel article 21 organise la procédure concernant la saisie des brevets et comble ainsi une lacune de l'ancienne législation, en vertu de laquelle il était impossible de pratiquer la saisie d'un brevet.

Communications et publication des descriptions et dessins de brevets. — Les articles 23 à 26 concernant la publication et la communication des descriptions et dessins des brevets n'ont reçu que des modifications insignifiantes pour les mettre en harmonie avec les autres articles ; il semble cependant qu'il n'y ait aucune raison de supprimer la remise des brevets imprimés dans chaque Préfecture, alors surtout que nous avons établi qu'il y avait lieu de maintenir le dépôt actuel des brevets au Secrétariat de chaque Préfecture (article 5) ; cela n'empêchera pas d'en adresser également la collection aux Chambres de Commerce, qui en feraient la demande au Ministre du Commerce et de l'Industrie.

Droits des étrangers. — Les articles 27 et 28 ne subissent aucun changement ; l'article 29 est, au contraire, mis en concordance avec la Convention internationale de 1883, modifiée par l'acte additionnel de Bruxelles, qui proclame l'indépendance du brevet français par rapport aux brevets obtenus pour la même invention dans d'autres pays.

Nullités, déchéances et actions y relatives. — Dans l'article 30, il n'y a que de simples modifications de détail à signaler, concernant la suppression du paragraphe 7 comme conséquence de la disparition de l'article 18 actuel et la transposition des paragraphes 2 et 4 dans le nouvel article 3.

Dans l'article 31, le projet supprime les mots « et antérieurement à la date du dépôt de la demande », qui existaient dans l'ancien texte et avaient pour conséquence d'entraîner la nullité du brevet concernant des inventions qui avaient reçu une publicité suffisante avant le dépôt du brevet français, pour pouvoir être exécutées. Cette suppression est-elle logique ? Nous ne le pensons pas. Le Gouvernement a évidemment voulu mettre cet article en harmonie avec l'article 4 de la Convention de 1883, qui accorde un droit de priorité d'un an à celui qui a fait le dépôt d'un brevet dans l'un des États contractants, pour demander un brevet dans les autres pays de l'Union ; mais il a oublié qu'un grand nombre de nations se trouvent encore, à l'heure actuelle, en dehors de la Convention. La suppression des mots « antérieurement à la date du dépôt de la demande » ne présente aucun intérêt pour les inventeurs des pays unio-

nistes, puisque ceux-ci peuvent invoquer la Convention de 1883, qui a force de loi en France ; par contre, ils sont indispensables pour maintenir la déchéance pour défaut de nouveauté (que le projet n'a nullement l'intention de modifier) dans tous les cas où l'inventeur n'invoque pas ou ne peut pas invoquer le droit de priorité de la Convention. Le rétablissement intégral de l'ancien texte s'impose.

L'article 32 de la loi actuelle comporte des changements importants. Le délai de grâce de trois mois accordé au breveté pour payer ses annuités, par la loi du 7 avril 1902, est maintenu, mais l'amende est uniformément fixée à 10 francs, quel que soit le moment du paiement tardif, effectué dans les trois mois de l'échéance ; l'expérience a montré qu'une amende variable, suivant la date du versement, compliquait considérablement les écritures, sans aucun avantage pour les intéressés.

Ensuite, le second paragraphe de l'article actuel a été distrait pour faire l'objet du projet de loi spécial, déposé le 14 janvier 1909, dont M. Armengaud jeune a parlé. Je n'y reviendrai pas ; j'ajouterai seulement qu'il faut espérer que le Parlement rétablira, dans l'article 32, les dispositions concernant la déchéance pour défaut d'exploitation.

L'article 33 supprime l'obligation surannée d'ajouter à la mention « brevet » les mots « sans garantie du Gouvernement » ou par abréviation « S. G. D. G. », mais il oblige les fabricants à mettre le mot « brevet » suivi du numéro sur tout objet fabriqué d'après un brevet. Cette nouvelle prescription paraît abusive ; que l'on exige le numéro du brevet quand il est fait mention de la qualité de breveté, cela est logique et peut être admis, mais rendre cette mention obligatoire sur tout objet fabriqué, cela ne s'explique point, alors surtout qu'il est impossible d'apposer une inscription sur quantité de produits.

Le texte actuel des articles 34 à 39, concernant les actions en nullité et en déchéance, ne subit que des modifications de détail insignifiantes, sur lesquelles il est inutile d'insister.

Contrefaçon, poursuites et peines. — Les articles 40 à 49, relatifs à la répression de la contrefaçon, ne comportent que peu d'observations, car ils n'apportent au texte actuel que de bien légères modifications, qui sont d'ailleurs toutes à approuver.

Actuellement, celui qui porte atteinte aux droits du breveté, même de bonne foi, est condamné comme contrefacteur. Cela est d'une rigueur excessive, car il peut arriver qu'un industriel réalise, avec la plus entière bonne foi, une disposition pour laquelle un brevet a été demandé et avant qu'il ait été délivré. Dans de pareilles circonstances, l'acte de contrefaçon ne devrait pas donner lieu à une pénalité, et c'est ce qu'on a voulu en introduisant le mot « sciemment » dans le texte ancien.

Le nouveau texte, par analogie avec ce qui a eu lieu en matière de marques, donne au Tribunal correctionnel la faculté de prononcer la peine de l'emprisonnement contre le contrefacteur qui a sciemment porté atteinte aux droits du breveté.

Par assimilation encore avec ce qui a eu lieu en matière de marques, le nouvel article 41 établit que l'on suivra, pour apprécier la complicité, les règles de droit commun, tandis qu'actuellement le délit de complicité concernant la contrefaçon des brevets est restreint à des cas spécialement énumérés.

La peine de l'emprisonnement étant introduite d'une façon générale dans le second paragraphe de l'article 40, le projet supprime les cas particuliers qui étaient visés par les trois derniers paragraphes du texte actuel.

Les autres articles de cette section ne comportent aucune modification au texte actuel, sauf l'article 48, qui étend, de huit à quinze jours, le délai pour assigner après avoir pratiqué une saisie.

Il est regrettable que le Gouvernement n'ait pas cherché à rendre plus expéditive et moins coûteuse la procédure actuelle en matière de brevets d'invention ; les procès s'éternisent et occasionnent des frais considérables, trop souvent hors de proportion avec les intérêts en jeu. Pour remédier à ces inconvénients, d'excellents esprits ont proposé la création d'une juridiction spéciale, mais le remède serait peut-être pire que le mal.

Il serait cependant utile de faire quelque chose en faveur des brevetés qui sont victimes de contrefaçons ; il arrive fréquemment que le brevet n'a plus d'intérêt quand le procès engagé est terminé, et, trop souvent, les dommages-intérêts alloués au breveté spolié sont insuffisants, quand ils ne sont pas dérisoires.

Sans créer une juridiction spéciale, et tout en laissant aux Tribunaux ordinaires toutes leurs prérogatives et leur plénitude de juridiction, il serait possible de remédier en grande partie aux inconvénients de la situation actuelle, en décidant que « dans la huitaine de tout exploit introductif d'une instance en nullité, déchéance ou contrefaçon d'un brevet, le demandeur devra requérir la nomination d'experts, qui seraient désignés par l'Office national de la Propriété industrielle, à défaut d'entente entre les parties ». Cette expertise préalable activerait considérablement les procès en cours ; en outre, elle conduirait bien souvent à des conciliations ou transactions, toujours préférables, pour les parties en cause, à des procès interminables.

Une pareille réforme est peut-être prématurée ; elle donnerait lieu, en tout cas, à des discussions certaines, qui pourraient avoir pour conséquence de retarder le vote du projet de loi, ce qui serait fort regrettable ; aussi nous semble-t-il préférable de ne pas insister sur cette question pour le moment.

Conclusions. — Les projets de loi présentés par le Gouvernement ne modifient pas l'esprit de la loi du 5 juillet 1844, qu'ils laissent subsister dans ses grandes lignes ; ils ne font que l'améliorer, en faisant disparaître les dispositions vieillies avec le temps et en proposant les modifications nécessaires pour la mettre en harmonie avec les progrès industriels.

En fusionnant le projet du 14 janvier 1909 avec l'article 33 du projet du 18 février, et en apportant à cet ensemble les légères modifications que nous avons signalées au cours de nos explications, on aurait une législation sur les brevets aussi parfaite qu'il est possible de le désirer.

M. G. Pesce fait observer que la question des brevets d'invention a une trop grande importance et que les occasions d'améliorer la législation en pareille matière sont trop rares pour que la Société des Ingénieurs Civils ne s'y intéresse pas pratiquement en intervenant en faveur des inventeurs.

M. Pesce s'étonne de la différence de traitement appliqué aux inventeurs et aux auteurs d'œuvres littéraires et artistiques, bien qu'au fond il s'agisse d'une même nature d'œuvres, celles de l'intelligence, dont les droits de propriétés devraient être régis par une même législation se rapprochant de la propriété ordinaire.

Les inventeurs sont, en effet, traités par les diverses législations plutôt comme des êtres malfaisants que comme des bienfaiteurs de l'humanité.

Alors que les littérateurs et les artistes n'ont, en général, aucune formalité à remplir pour protéger leurs œuvres contre le plagiat et la spoliation, les inventeurs, au contraire, sont astreints à une foule de formalités

vexatoires et onéreuses pour protéger le fruit de leur travail : payement d'un droit annuel, qui constitue une véritable amende qui leur est infligée pour les récompenser de leurs peines et débours... ou l'amende ou la déchéance immédiate suivie de la spoliation; — obligation d'exploiter dans les délais déterminés tellement restreints, que l'inventeur n'a même pas le temps de mettre son œuvre au point et que d'autres viennent le frustrer des avantages qui devraient lui revenir, — enfin, délais de jouissance tellement courts, que souvent ce n'est que dans les toutes dernières années que l'inventeur peut récolter le maigre bénéfice qui lui serait légitimement dû pour un travail acharné abreuvé de déboires.

On peut dire que tout, ou presque tout, serait à refaire dans la législation internationale de la propriété intellectuelle, si l'on voulait être équitable envers les inventeurs industriels auxquels la collectivité est redevable de tous les progrès dont elle jouit.

M. Pesce propose, en conséquence, que la Société des Ingénieurs Civils nomme une Commission spéciale, qui aurait pour mission d'étudier des perfectionnements à introduire dans la nouvelle loi avant qu'elle soit discutée et approuvée par le Parlement français.

M. le Président remercie M. Pesce de la proposition qu'il vient de faire, mais la nomination d'une Commission à la Société pour étudier cette question et intervenir auprès du Gouvernement est interdite par le règlement. Il y a une Association qui est beaucoup mieux qualifiée que notre Société pour de semblables études, c'est l'Association Française pour la Protection de la Propriété industrielle.

Les éclaircissements donnés par M. Bert ont montré comment, avec la meilleure intention du monde, on peut arriver à des conceptions inapplicables. Il faut espérer que nos collègues, plus spécialement compétents en la matière, comme MM. Armengaud, Bert et Pesce, seront écoutés par les pouvoirs publics.

On doit remercier les auteurs des amendements proposés à la loi de 1844, dans laquelle, on doit le reconnaître, il y a encore des améliorations à introduire dans l'intérêt de l'inventeur, c'est-à-dire de l'ingénieur. Il est à espérer qu'une fois modifiée, cette loi sera une des meilleures qui existent, mais il faut se défier sérieusement des législations étrangères, comme celle qui exige l'examen préalable, par exemple. Ceux qui ont eu à passer devant des examinateurs officiels étrangers, savent combien on a à souffrir un véritable martyre; pour chaque demande de brevets, c'est un véritable procès à soutenir, sans qu'on puisse même savoir si l'invention portera ses fruits. Aussi le régime de liberté paraît-il préférable à M. le Président, surtout au point de vue de notre esprit français.

M. P. Regnard demande si l'article 18 de la loi actuelle, qui assurait à l'inventeur le monopole des perfectionnements à son invention pendant un an, est maintenu ou abrogé. Si cet article disparaît, il est partisan du secret des brevets pendant un an, car il est indispensable de donner à tout inventeur la faculté de modifier et de perfectionner son invention avant que les tiers en aient connaissance et qu'ils ne puissent paralyser ses efforts.

M. Émile Bert répond à M. Pesce que la question soulevée par lui est loin d'être nouvelle; elle a été souvent agitée dans les Congrès de la propriété industrielle, et il se souvient même que M. Pesce l'y a défendue, d'ailleurs sans succès.

Ce qui caractérise particulièrement le projet du Gouvernement, c'est précisément qu'il a cherché à donner satisfaction aux inventeurs et aux industriels sur les points ne soulevant ni controverses, ni difficultés spéciales. En un mot, le Ministre du Commerce et de l'Industrie voudrait que la loi de 1844 fût améliorée dans le plus bref délai, et, dans ce but, son projet met de côté les questions délicates, sur lesquelles les meilleurs esprits peuvent être en désaccord.

Sur le point spécial soulevé par M. Regnard, M. Émile Bert répond que, l'article 18 de la loi actuelle devant être abrogé d'après le projet de loi, c'est un argument nouveau à faire valoir en faveur du maintien des brevets secrets pendant un an. Cet article 18 donnait, en effet, au breveté, pendant un an, le privilège de perfectionner son invention, et obligeait les tiers qui, pendant cette période, venaient eux-mêmes à breveter un perfectionnement à cette même invention, à l'indiquer à peine de nullité. Il est certainement juste de laisser quelque temps à l'inventeur pour expérimenter son invention et chercher à connaître le sentiment du public à son sujet : la législation de 1844 avait pensé qu'il suffisait, pour cela, de lui accorder le droit de préférence stipulé dans l'article 18. Mais la mise en pratique de cet article, équitable dans son principe, a soulevé de telles difficultés, que son abrogation a été unanimement réclamée. Reconnaissant le bien-fondé des critiques soulevées par l'article 18, le projet de loi en propose l'abrogation, ce qui est parfait. Mais il est regrettable qu'il n'ait pas cherché à donner aux inventeurs une satisfaction correspondante; le brevet secret est de nature à leur donner cette légitime satisfaction, et il est à souhaiter qu'il soit maintenu.

NOUVELLE FIBRE TEXTILE

Le Consul des États-Unis d'Amérique à Manzanillo écrit que l'attention a été attirée, dans l'État mexicain de Colima, sur une plante textile indigène dénommée « escoba » (*Centaurea salmantica*), dont on espère pouvoir augmenter l'emploi.

L'escoba est une espèce d'arbuste, qui atteint de 18 pouces à 4 pieds et demi de hauteur. Son nom (qui signifie balai) lui vient du fait que les indigènes le coupent chaque année et, après l'avoir séché, en fabriquent de petites bottes qui sont employées comme balais.

Dans les régions où il abonde, on en fabrique de grossières cordes de la manière suivante : après la coupe, les indigènes plongent l'arbuste dans un ruisseau dont le courant est lent, durant environ deux jours, après lesquels il est très facile d'enlever son écorce. Lorsqu'il a été taillé et lavé, il donne une fibre longue, fine et soyeuse, très résistante, dont on fait des cordes.

Ces arbustes croissent en grande abondance dans les endroits découverts, et, lorsqu'ils sont coupés à la fin de la saison, ils repoussent suffisamment pour permettre d'opérer une nouvelle coupe à la fin de la saison des pluies suivante. Ils ne demandent aucune culture ou plantation, et poussent très vigoureusement.

Par suite de la résistance, de la durabilité et de l'abondance de la plante dont il s'agit, une grande industrie pourrait être établie, tant pour la fabrication des cordages que pour celle des sacs, tels que ceux employés dans tout le Mexique pour le transport des charges à dos d'animaux. (*Bulletin Commercial* de Bruxelles.)

Ce numéro a été mis à la poste, à Tours, le 2 août à 7 heures du soir.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre.

Tours. — Imprimerie E. Arrault et Cie.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DE LEURS APPLICATIONS AUX TEXTILES

13e Année — N° 153. — Tome XIII — 1er Septembre 1909

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA TEINTURE

SUR LA NATURE DE LA COMBINAISON TINCTORIELLE (4e *Note*)

Par M. L. PELET-JOLIVET.

Avant d'exposer le résultat de quelques recherches sur la combinaison tinctorielle, le lecteur me permettra de revenir sur un point de mes précédentes publications qui mérite, je crois, une explication complémentaire.

C'est la signification du mot *ad*sorption qu'il me paraît désirable de distinguer de l'absorption. L'absorption est un phénomène de solubilité qui étudie la répartition d'un corps solide, liquide ou gazeux entre deux solvants (Henry, 1803). Si x désigne la concentration du corps dissous dans l'un des solvants et c dans l'autre, la relation représentant la répartition s'exprime par $x = Kc$. A titre d'exemple, nous citerons la répartition du bleu de méthylène entre l'eau et l'aniline. Quantité d'eau employée : 50 centimètres cubes; d'aniline : 10 centimètres cubes; durée du contact, avec agitations fréquentes: 24 heures.

Bleu de méthylène employé. Mmgr.	Absorbé par aniline. Mmgr.	Restant en solution dans l'eau. Mmgr.
—	—	—
50	24	25
100	49	51
150	74	76
200	98	102
250	123	127

Si l'on représente graphiquement les résultats obtenus, on obtient une ligne droite, par conséquent fonction de la concentration, et qui exprime la solubilité du bleu de méthylène dans l'aniline. Ce phénomène est essentiellement différent de l'adsorption dont nous avons parlé dans nos articles précédents. Toutefois, on connaît des cas (acide succinique, eau et benzène) (Berthelot et Jungfleisch) dans lesquels la répartition du corps dissous est exprimée par la relation $x = Kc^2$, mais cette divergence s'explique, parce que, dans ces cas, le corps dissous possède un poids moléculaire double dans le benzène que dans l'eau, dissolvant très dissociant.

Les cas d'adsorption sont différents, ils sont provoqués par l'introduction, d'un corps solide ou d'un corps en suspension, dans une solution; il y a diminution de la concentration du corps en solution, tandis que le corps solide en retient une partie. La répartition du corps dissous entre la solution et le corps adsorbant s'exprime par la relation $x = \beta c^{1/n}$ où $1/n$ dans les cas étudiés jusqu'à ce jour est constamment fractionnaire (1).

Nous avons montré que l'adsorption et l'électrisation de contact interviennent en teinture; ces deux phénomènes sont étroitement liés entre eux, puisque, comme nous l'avons prouvé, les électrolytes à concentrations constantes, ne font que déplacer dans un sens ou dans l'autre, la courbe d'adsorption. Nous nous proposons de discuter maintenant la nature de la combinaison formée entre le textile et le colorant. Il est absolument certain que les phénomènes physiques d'attraction superficielle jouent un rôle considérable en teinture : mais d'autre part, en étudiant la précipitation de la silice du verre soluble, par le bleu de méthylène, on retrouve que la combinaison formée peut être assimilée à une combinaison d'adsorption. De plus, comme nous le verrons tout à l'heure, il existe des combinaisons, mal définies il est vrai, mais que l'on peut considérer comme des combinaisons chimiques-limites, qui présentent également le caractère de l'adsorption.

En collaboration de M. le docteur N. Andersen, j'ai étudié le précipité formé par la solution de bleu de méthylène et de verre soluble (2). Si l'on additionne ces deux solutions, on obtient un précipité colloïdal très poisseux, que l'on sépare du

1) Pour de plus amples renseignements, consulter : V. Henry, Colloïdes, dans Chwolson, *Traité de physique : Grundriss der Kolloïdchemie* de Wo. Ostwald, 1909, et *Kapillarchemie* de H. Freundlich, 1909, Leipzig.

2) Pelet-Jolivet et Andersen, *Bull. Soc. chim. France*, 1909, p. 540.

liquide par filtration : ce magma est formé de silice, bleu de méthylène (base), NaCl et eau. Après dessiccation à l'air, ce produit *diminue de solubilité*, on peut alors le laver à l'eau distillée qui entraîne le chlorure de sodium : ces lavages se font avec des quantités d'eau déterminées, on sèche ensuite à l'air, puis à 105° C. pour déterminer l'eau. Le bleu de méthylène (base) s'obtient par calcination, le résidu de calcination est compté comme silice. Suida (1) avait admis, dans un cas analogue, que ces produits présentaient une composition constante, il n'en est rien, au contraire.

Nous avons exécuté entr'autres la série suivante. Tous les essais sont maintenus au volume constant de 500 centimètres cubes. La quantité de verre soluble employée était constante et correspondait à 2.837 gr. SiO^2.

L'analyse des précipités nous a donné les résultats suivants :

Bleu de méthylène employé	Poids du précipité lavé et séché à l'air	Analyse du produit sec et lavé			En p. 100 de substance sèche	
		H^2O	Silice	Matière organique	Silice	Bleu de méthylène.
gr.	gr.	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100
1	2.63	35,08	36,71	28,21	56,5	43,5
4	4.2	24,81	34.44	40,75	45.8	54.2
8,7463	5,12	22,82	33.82	43,76	43,8	56,2
15	7,23	27.22	31,53	41,26	43,2	56,8
20	9,35	45.29	23.33	31,38	42.6	57.4

Dans le troisième essai, la quantité de bleu de méthylène employée contenait exactement la quantité de chlore nécessaire pour transformer exactement NaOH du verre soluble en NaCl. Dans les nos 1 et 2 il y a donc excès de NaOH et SiO^2, soit de verre soluble : dans les nos 4 et 5, il y a excès de bleu de méthylène.

1° Le complexe : silice-bleu de méthylène ne forme pas un produit de composition constante; au fur et à mesure que le bleu de méthylène augmente dans le mélange, il augmente également dans le produit précipité :

2° L'eau paraît jouer un rôle déterminé dans de tels complexes, il est singulier de constater que l'eau varie et passe par un minimum pour le mélange neutre n° 3 et augmente dans les autres ;

3° Il était intéressant de rechercher si la variation du bleu de méthylène, était en relation avec l'adsorption. Pour cela, nous avons rapporté, toutes les valeurs des analyses précédentes, à la même quantité de silice (100 parties), ce qui était d'autant plus légitime, que le verre soluble avait été employé en quantités constantes.

Nous trouvons :

Concentrations initiales du bleu de méthylène.	Bleu de methylène combiné à 100 parties de silice.
—	—
1	77.0
4	118,3
8,7463	128,3
15	131.5
20	134.8

(1) VIDA. *Zeitschrift fur Farben Industrie*, novembre 1907.

En comparant ces valeurs à l'un des résultats d'adsorption du bleu par la silice calcinée, que nous avons publié antérieurement, nous avons :

Concentration du bleu de methylène.	Bleu de méthylène fixé en mmgr. par gr. silice calcinée.
—	—
0.1	48.8
0.2	67.0
0.4	78.8
0.6	82.1
0.8	82.4
1.0	88.6

Ces résultats présentent une analogie frappante, qui ressort beaucoup mieux encore, si l'on représente les valeurs graphiquement et si l'on compare les courbes obtenues. Les deux courbes sont de même allure et, comme précédemment, nous sommes en présence du phénomène d'adsorption.

De ces faits, il ressort que la *précipitation mutuelle de la silice du verre soluble et du bleu de méthylène est un phénomène de même ordre que la fixation d'un colorant par un corps adsorbant*. En outre, dans cette précipitation mutuelle aussi bien que dans d'autres cas (verre soluble et sels ferriques), nous avons constaté que la présence d'électrolytes agissait par leurs ions de la même façon que les électrolytes additionnés au bain de teinture; c'est-à-dire les ions actifs négatifs augmentent la quantité du constituant colloïdal positif dans le complexe colloïdal formé, les ions positifs ont une action inverse.

Examinons maintenant, s'il existe des combinaisons chimiques qui présentent le caractère de l'adsorption. C'est effectivement le cas, nous les avons trouvées dans les dérivés polyiodés et polysulfurés, que nous avons décrits, il y a deux ans, en collaboration de MM. E. Gilliéron et L. Grand (1), ainsi que dans certains picrates, dont nous entretenait notre collègue Sisley il y a quelques mois (2).

Je rappelle qu'il existe des bases organiques capables de réagir avec KI^3 et de former des produits de la forme B.I.I^3, l'un des atomes d'iode existe sous forme d'iodhydrate. Les auteurs qui se sont occupés de ces produits, les ont considérés comme des combinaisons définies, mais ils ont également constaté la variation continue de l'iode fixé, variation due à la durée de l'action de KI^3 et à la quantité employée. Ces combinaisons, dans le cas de matières colorantes basiques, se dissolvent dans certains dissolvants organiques, avec une coloration se rapprochant de la teinte du colorant employé et jamais avec la coloration caractéristique de l'iode, ce qui serait le cas s'il était simplement mélangé.

Or des recherches, exécutées en collaboration de M. H. Siegrist (3), et portant sur le bleu de méthylène et la safranine, nous ont montré que ces dérivés polyiodés sont des combinaisons d'adsorption.

Résultat de la série avec bleu de méthylène. —

1) *Revue Mat. col.*, 1907.
2) *Revue Mat. col.*, 1907.
3) *Bull. Soc. chim. France*, 1909, p. 626.

Volume du mélange : 100 centimètres cubes. Bleu de méthylène employé en quantités constantes : 35,25 milligrammes. Durée de contact : 2 jours. Après filtration rapide, le liquide filtré contenant toujours de l'iode libre est dosé par $Na^2S^2O^3$.

Concentration finale en iode libre. Mmgr.	Iode libre I^2 de KI^3 absorbé. Mmgr.
1,3	56,2
1,9	61,3
3,1	65,8
5,0	75,4
17,7	85,7
26,5	88,4
15,5	92,1
129,0	101,0
351,1	108,6

Si l'on représente ces valeurs graphiquement, on obtient une courbe de même nature et de même allure que celles que nous avons précédemment obtenues, dans l'adsorption de colorants.

Si l'on calcule les valeurs de β et $^1/_p$ qui satisfont à l'équation $x = \beta c^{1/p}$ dans le cas du dérivé polyiodé du bleu de méthylène, on trouve $\beta = 2,6$, $^1/_p = 0,085$.

Ces dérivés polyiodés peuvent donc être considérés comme des combinaisons d'adsorption. Le même phénomène doit se rencontrer dans une série de produits d'addition, assez mal définis jusqu'à maintenant. Nous avons trouvé les mêmes cas, dans l'action de l'iode de KI^3 sur la solution de tannin, le dérivé iodé du tannin qui est soluble dans l'eau serait donc un composé analogue. Des recherches, non encore terminées, nous montrent qu'il en est de même pour les dérivés que forme K^2S^5 avec les colorants basiques. Dans de telles conditions, une série de dérivés polysulfurés formés par K^2S^5 et H^2S^5 et ces derniers produits eux-mêmes, devraient être considérés comme des combinaisons d'adsorption.

Dans une tout autre direction, nous trouvons ces divers picrates dont notre collègue Sisley signalait la singulière propriété de se former en solution aqueuse, mais seulement en présence d'acides. Rapprochant cette observation de celle faite avec les colorants acides qui, en solution diluée, ne teignent qu'en présence d'acide, il en concluait par analogie que la teinture devait être une combinaison chimique. Nous avons indiqué comment nous interprétons l'observation de Sisley, concernant les colorants acides, il convenait d'examiner si la formation des picrates était elle-même due à l'électrisation de contact.

Mon collaborateur, M. Henny, a bien voulu se charger de la partie expérimentale de ces recherches (1), qui n'ont porté jusqu'à présent que sur la combinaison acide picrique-β-napthol.

Dans une première série d'essais, nous avons placé en présence des quantités constantes d'acide picrique et de β-naphtol, des quantités croissantes d'acides minéraux, le mélange à volume constant (100 centimètres cubes) est laissé en contact soixante-quatorze heures, afin que l'équilibre s'établisse complètement.

Nous avons constaté ceci :

1° La combinaison rouge d'acide picrique et de β-naphtol, se forme en quantités d'autant plus grandes, qu'il y a davantage d'acide dans le mélange;

2° En solutions normales et en quantités égales, l'action de HCl est plus grande que celle de H^2SO^4 et celle-ci beaucoup plus grande que H^3PO^4. Cette action dépend donc du degré de dissociation de l'acide employé; elle est donc due à l'ion H +;

3° L'action d'autres ions positifs, Ba, Al, etc., est nulle, donc les ions H + agissent seuls.

En poursuivant cette étude, avec des mélanges contenant des quantités constantes de β-naphtol et d'acide minéral, des quantités croissantes d'acide picrique à volume constant, nous nous retrouvons dans des conditions analogues à l'adsorption. En effet le β-naphtol joue le rôle d'adsorbant et l'acide picrique de corps absorbé.

Les résultats obtenus confirment les résultats précédents, c'est-à-dire que la combinaison de l'acide picrique au β-naphtol est due à une action des ions H +. Les ions : H + chargent positivement le β-naphtol, ce dernier corps ainsi chargé combine l'acide picrique; HCl est plus fort que H^2SO^4, si l'on ajoute au bain un mélange d'acide et de sels; les sels, dont l'effet isolé est nul, diminuent la concentration des ions H + et par conséquent paralysent la formation de la combinaison.

Nous indiquons ci-dessous, le résultat obtenu, dans un volume de 100 centimètres cubes, avec 0,4 gramme β-naphtol, 2 centimètres cubes H^2SO^4 normal, soixante-quatorze heures.

Acide picrique employé. Grammes.	Acide picrique combiné. Grammes.
—	—
0,2	0
0,4	0,132
0,6	0,23
0,8	0,282
1,0	0,334

Il n'est pas possible d'opérer à des concentrations supérieures, vu la faible solubilité de l'acide picrique. Si l'on représente ces résultats graphiquement, on obtient de nouveau une courbe du même genre que celle que nous rencontrons dans l'adsorption.

Si l'on cherche les valeurs de β et $^1/_p$ qui satisfont aux résultats obtenus, nous trouvons pour $x = \beta c^{1/p}$: $\beta = 12,03$, $^1/_p = 0,5$.

En contrôlant les valeurs trouvées par les valeurs calculées, on trouve une différence sensible qui doit être rapportée aux difficultés de dosage de l'acide picrique. En effet, le dosage alcalimétrique ne peut être employé grâce à la présence de l'acide minéral, d'autant plus que ce dernier est, lui aussi, partiellement adsorbé. Nous avons dû titrer l'acide picrique par le bleu de méthylène, or ce titrage ne fournit pas un point de virage du jaune au bleu net, grâce à la faible intensité de coloration de l'acide picrique. L'emploi d'autres

(1) *Bull. Soc. chim. France*, 1909, p. 623.

colorants bleus (bleu de nuit) ne donne pas de résultats plus précis.

Néanmoins, le résultat essentiel de ces recherches, est que l'adsorption se retrouve non seulement dans les cas signalés jusqu'à maintenant par Biltz, Freundlich et nous-même, c'est-à-dire dans la fixation d'un corps dissous par une substance insoluble douée de propriétés absorbantes, mais qu'elle se retrouve également dans la formation de complexes colloïdaux, tels que la combinaison silice-bleu de méthylène et dans certains produits d'addition, polyiodés, polysulfurés ou ceux que forme l'acide picrique.

Ces données permettent de se faire une idée des combinaisons d'adsorption; il est possible que l'on puisse considérer ces produits comme des combinaisons chimiques, dissociées partiellement par le solvant (eau) au sein duquel elles se forment.

Nous ne devons cependant pas nous cacher, que les produits tels que les polyiodures, les polysulfures et les combinaisons d'addition de l'acide picrique sont eux-mêmes très mal connus et mal définis. Les dérivés de l'acide picrique du genre du picrate de β-naphtol forment des combinaisons-limites dont la nature est aujourd'hui très discutée par les théoriciens; Kreemann les considère comme des combinaisons chimiques définies mais l'opinion opposée a été également formulée.

Il nous paraît donc hautement désirable, que de nouvelles recherches soient entreprises, pour préciser non seulement la nature chimique des combinaisons tinctorielles et leurs relations avec les combinaisons chimiques définies, mais aussi pour leur assigner une place exacte dans la série des combinaisons-limites.

Lausanne, juillet 1909.

INFLUENCE DES ÉLECTROLYTES A DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS (5e *Note*).

Par MM. L. PELET-JOLIVET et H. SIEGRIST.

Dans nos publications antérieures, nous avons étudié l'action de quelques électrolytes sur la teinture à une seule concentration déterminée. Il convenait d'examiner l'influence des électrolytes à différentes concentrations, afin d'établir, dans la mesure du possible, le rôle de la concentration et de discuter l'hypothèse, récemment émise par M. Justin-Mueller [1], qui tend à accorder une grande importance au coefficient de solubilité. Comme nous allons le montrer, le coefficient de solubilité, ne joue pas le rôle prépondérant que notre collègue lui attribue, nous ne voulons toutefois pas dire que la solubilité relative du colorant n'entre pas en jeu.

Dans nos recherches, nous nous sommes servi d'une laine provenant du même lot et nous en avons successivement prélevé un certain nombre d'écheveaux, que nous avons lavés soigneusement en bain de savon tiède, à l'eau tiède ensuite, puis à l'eau froide et enfin à l'eau distillée.

Les écheveaux de laine ont été prélevés en 3 parties que nous désignons : A, B et C; nous les avons lavés, nous semblait-il, exactement dans les mêmes conditions, avec cette différence toutefois que la partie B a été traitée dans un bain de savon légèrement plus chaud et s'était un peu feutrée. Les laines ont été ensuite séchées à l'air pur, puis conservées dans des flacons fermés.

Nous avons ensuite déterminé les cendres, l'humidité et le pouvoir absorbant.

Les résultats obtenus sont les suivants :

	Eau à 90° p. 100	Cendres p. 100	Ponceau cristallisé 200 mmgr. dans 200 cc. eau mmgr. adsorbés par 3 gr. laine.
Laine A.	9,57	0,096	43
— B.	9,11	0,955	33
— C.	11,83	0,327	26

Dans toutes les séries d'essais suivantes, nous avons opéré à froid (17°) dans des bains de 200 centimètres cubes, qui contenaient les quantités de laine, d'électrolytes et de colorants indiqués pour chaque série.

Le dosage était effectué volumétriquement après que l'équilibre final fut atteint, c'est-à-dire après 5 jours.

Lorsque l'électrolyte ajouté est en quantité relativement faible, le dosage volumétrique est possible et donne des résultats exacts; au contraire aux concentrations supérieures, le dosage volumétrique ne donne pas de résultats. Dans ces derniers cas, pour estimer la quantité de colorant fixé, nous avons évalué approximativement, à l'œil, par comparaisons des laines teintes, et nous avons exprimé ces approximations naturellement grossières par les valeurs qui figurent entre ( ). En outre, dans quelques cas, aux concentrations supérieures l'addition de l'électrolyte provoque la précipitation du colorant, nous avons indiqué le point où commençait la précipitation par le signe ↓; les essais plus concentrés précipitaient naturellement en plus grande abondance.

Les électrolytes utilisés étaient additionnés en solutions normales, $\frac{n}{10}$ $\frac{n}{100}$ ou plurinormales suivant les cas. Après addition de la quantité de colorant en solution, tous les bains sont amenés au volume constant de 200 centimètres cubes.

I. 3 grammes laine A, 400 milligrammes ponceau cristallisé, électrolyte H^2SO^4.

H^2SO^4 grammes. . . .	0,00049	0,0049	0,0147	0,0245	0,049	0,245	0,98	2,45
Ponceau crist. fixé mmgr.	90,9	95,9	100,8	104	114	129	159	248

[1] *Rev. génér. Mat. color.*, mars 1909.

II. Même essai, mais avec des quantités plus grandes H^2SO^4, 3 grammes laine B, 200 milligrammes ponceau crist.

H^2SO^4 grammes. . . .	0,0117	0,049	0,245	0,784	3,92	7,81	15,68	39,2
Ponceau crist. fixé mmgr.	40	112	137	155	171	178	(110)	(126)

III. 3 grammes laine B, électrolyte KCl, 200 milligrammes ponceau crist.

KCl grammes . . .	0,00756	0,02268	0,0378	0,0756	0,378	0,756	1,512	3,024	6,048	15,12	24,192
Ponceau fixé mmgr.	32	28	27	28	33	43	55	71	91	(100) ↓	(50)

IV. 3 grammes laine A, électrolyte $CaCl^2$, 200 milligrammes ponceau crist.

$CaCl^2$ grammes.	0,0005	0,0055	0,0165	0,0275	0,055	0,275	1,10	2,75
Ponceau fixé mmgr	13	51	86	125 ↓	(50)	(50)	(25)	(20)

V. 3 grammes laine A, électrolyte $CaCl^2$, 200 milligrammes ponceau crist.

$CaCl^2$.	0,00065	0,00648	0,01944	0,0324	0,0648	0,162	0,648	1,62
Ponceau fixé mmgr.	43	56	79	130 ↓	(70)	(70)	(25)	(20)

VI. 3 grammes laine A, électrolyte $AlCl^3$, 200 milligrammes ponceau crist.

$AlCl^3$ grammes	0,00044	0,00145	0,0123	0,0222	0,01445	0,2225	0,8900	2,225
Ponceau fixé mmgr.	49,6	54,5	72,7	96 ↓	(70)	(50)	(40)	(20)

VII. 3 grammes laine C, électrolyte $H^2SO^4 + AlCl^3$, 200 milligrammes ponceau.

H^2SO^4 gr.	0,00098	0,0049	0,0098	0,0294	0,049	0,98	4,9	7,84
$AlCl^3$ gr.	0,00088	0,00145	0,0089	0,0266	0,04445	0,89	4,445	7,005
Ponceau fixé mmgr.	30	23	38	102	137	179	184	(150) ↓

VIII. 3 grammes laine B, électrolyte $BaCl^2$, 200 milligrammes bleu de méthylène.

$BaCl^2$ grammes	0,0203	0,104	1,01	5,20
Bleu de méthyl. fixé mmgr.	106	94	54	(30) ↓

IX. 2 grammes laine C, électrolyte KOH, 200 milligrammes bleu de méthylène.

KOH grammes.	0,0028	0,0056	0,028	0,112	0,56	2,80
Bleu de méthyl. fixé mmgr.	79	85	156	(170)	(110)	(40) ↓

X. 3 grammes laine C, KOH, 14 milligrammes fuchsine diamant.

KOH grammes	0,00112	0,0028	0,0056	0,0112	0,0224	0,056	0,56	2,80
Fuchsine fixée mmgr.	88	90	95	107 ↓	(80)	(40)	(30)	(20)

Pour compléter ces résultats, nous avons ensuite procédé à des essais de teinture, à froid, après mordançage préalable. La laine était tout d'abord placée dans une série de flacons contenant des électrolytes en solution aqueuse, aux mêmes concentrations que dans les essais précédents. Après un contact suffisant, la laine était retirée du bain et lavée dans 100 centimètres cubes d'eau distillée. De cette façon, une partie de l'électrolyte retenu était partiellement éliminée, puis la laine exprimée de nouveau était plongée dans la solution de colorant.

XI. Mordançage de la laine (3 gr.) dans des bains de H^2SO^4 de même teneur que ceux de la première série, puis teinture dans 200 centimètres cubes solution de ponceau cristallisé 200 milligrammes.

Ponceau adsorbé mmgr	29	46	83	99	114	120	126	134

XII. Mordançage de la laine dans les bains d'$AlCl^3$ de 0,0222 gramme à 2,225 grammes (nos 4 à 8 de la série VI).

Ponceau fixé mmgr	35	73	111	130

XIII. Mordançage à KOH comme série IX, teinture au bleu de méthylène.

Bleu de méthylène fixé mmgr	68	74	100	150	(150)

Ces résultats montrent que dans la teinture directe, en présence d'électrolytes, le phénomène qui apparaît le plus nettement est celui de l'électrisation de contact, dont nous avons énoncé les règles. Le cas le plus typique est celui fourni par le chlorure de baryum en présence du bleu de méthylène que nous avons déjà signalé, $BaCl^2$ exerce une action précipitante et l'ion Ba ++ paralyse la teinture. Ce résultat est en opposition avec une hypothèse expliquant la teinture d'après la seule diminution du coefficient de solubilité.

Nous voyons en outre la confirmation que les bases, à des concentrations convenables et à froid, augmentent la teinture des colorants basiques, contrairement au résultat indiqué par M. L. Vignon, à propos de la fuchsine dans une publication récente.

Dans les expériences citées par M. L. Vignon, la fuchsine, comme tous les colorants basiques du groupe du triphénylméthane, est transformée par NaOH en base incolore et insoluble, ce qui explique que dans ces cas, par suite de cette réaction secondaire, il n'y ait pas de teinture.

Dans le cas des électrolytes augmentant la teinture, cette augmentation se poursuit jusqu'à une certaine concentration optimum, au delà de laquelle la teinture diminue. Enfin, lorsque le colorant est précipité par l'électrolyte, la teinture s'affaiblit considérablement, mais il est intéressant de constater que dans ces cas le maximum de la teinture se produit dans les points voisins du commencement de la précipitation. Cet optimum est probablement en relation étroite avec le passage du colorant à l'état colloïdal.

Lausanne, août 1909.

LES RELATIONS DE L'ASCENSION CAPILLAIRE AVEC L'ADSORPTION (6e *Note*)

Par M. L. PELET-JOLIVET.

L'ascension capillaire des matières colorantes a déjà occupé un grand nombre d'auteurs. L'étude la plus complète sur ce sujet est due à F. Gœppelsrœder (1), dont les diverses publications ont été l'objet d'une étude complète et méthodique de la part de Wo. Ostwald (2). A l'occasion des recherches sur les matières colorantes, Knecht, Bayliss (3), Freundlich et Losev (4) citent quelques observations sur l'ascension capillaire, et Teague et Buxton (5), en recherchant les propriétés colloïdales des matières colorantes, ont indiqué les intéressants résultats de leurs recherches sur ce sujet. Tous ces divers auteurs ont, en outre, mentionné qu'il existait une relation étroite entre l'ascension capillaire et l'adsorption. Dans cette étude, exécutée en collaboration de MM. C. Jess et E. Pfeffer, nous avons voulu rechercher les relations entre l'ascension capillaire, d'une part et l'adsorption et l'électrisation de contact, d'autre part.

Dans ce but nous avons préparé des bandes de papier à filtrer, toile de lin, flanelle de laine et tissu de soie. Ces bandes de même largeur (1 centimètre) étaient plongées de la même quantité (10 millimètres) dans une solution de 50 centimètres cubes de matières colorantes à des concentrations variant de 1 à 5 p. 1000. La solution colorante et la bande étaient placées dans un cylindre de 25 à 30 centimètres de hauteur, fermé à la partie supérieure. Nos essais avaient, sauf indication contraire, une durée de trois heures ; au bout de ce temps, on notait la hauteur d'ascension de la matière colorante et de l'eau.

La méthode d'ascension capillaire donne fréquemment des résultats variables, dus à des causes multiples, provenant de la nature de la bande de textile, de sa densité, etc., etc. Nous avons cherché, dans la mesure du possible, à opérer toujours dans les mêmes conditions afin d'obtenir des résultats comparables; nous avons, en outre, exécuté nos essais à cinq concentrations différentes : en prenant la moyenne des résultats, on diminuait l'erreur possible.

Les matières colorantes utilisées étaient des produits du commerce : les unes étaient pures, les autres contenaient encore quelques impuretés de fabrication. Les colorants que nous avons choisis appartiennent à tous les principaux groupes chromogènes et présentent un caractère acide ou basique plus ou moins accentué.

Nous résumons les résultats obtenus dans les tableaux suivants, dans les premières séries nous avons opéré exclusivement avec le colorant en solution aqueuse, sans addition d'électrolytes.

TABLEAU I. — *Ascension capillaire dans des bandes de papier à filtrer.*

	DÉSIGNATION DU COLORANT	SOLUTIONS COLORANTES à 1 °/1000	2 °/1000	3 °/1000	4 °/1000	5 °/1000	Ascension moyenne du colorant	Ascension moyenne de l'eau
	1er GROUPE	Ascension en m/m					m/m	m/m
Colorants basiques	Fuchsine	14	24	32	44	51	33	181
	Vésuvine	21	31	36	40	43	34	198
	Chrysoïdine	20	38	40	53	61	42	193
	Safranine	31	37	49	50	67	47	189
	Violet cristallisé	23	44	60	63	75	53	191
	Bleu de nuit	30	42	52	61	73	54	192
	Vert malachite	35	52	57	78	80	60	189
	Bleu de méthylène	40	70	74	87	91	73	164
	2e GROUPE							
Phtaléines	Rhodamine 6 G	35	49	67	78	88	63	193
	Rhodamine G	52	69	83	84	95	77	183
	Rose Bengale extra	112	115	118	117	110	114	185
	Rhodamine B	94	97	122	135	144	114	188
	Eosine A	115	113	117	130	132	121	189
	Fluoresceïne	150	140	162	140	153	149	182
	3e GROUPE							
Colorants acides	Acide picrique	176	149	148	165	167	161	187
	Picrate de sodium	165	167	172	169	177	170	190
	Picrate d'ammonium	165	171	163	150	165	163	187
	Carmin d'indigo	147	159	162	160	178	161	194
	Vert lumière S F bleuât.	200	190	199	216	190	199	201
	Orange G	182	182	177	165	177	176	192
	Ponceau cristallisé	158	160	165	154	170	160	193
	Jaune naphtol S	165	160	165	160	153	160	190
	Ecarlate de Biebrich	164	161	150	155	160	158	186
	Bleu Helvétie	184	187	168	178	172	179	190
	Bleu alcalin	142	135	140	137	150	141	184
	Rouge chromazone	135	124	133	133	143	133	183
	Orangé II	114	122	123	138	146	128	191
	Jaune Oriol	90	95	97	106	112	100	185
	4e GROUPE							
Colorants directs pour coton	Noir violet	100	91	104	111	118	105	161
	Rouge Mars	82	84	94	94	89	86	188
	Jaune Carbazol	44	51	53	44	35	45	130
	Rocelline	15	25	37	43	48	33	73
	Rouge Congo	18	29	36	38	48	33	187
	Violet d'oxamine	21	27	27	27	30	26	181
	Benzopurpurine	0,9 3,5	11 46	8 37	8 31	5 24	8 34	125

(1) GŒPPELSRŒDER, *Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel.*

(2) WO. OSTWALD, *Kolloid-Zeitschrift*, 2e suppl., XX, 1903.

(3) BAYLISS, *The biochemical Journal*, I, 175. 1906.

(4) FREUNDLICH et LOSEV, *Zeit. phys.-chem.*, 284, 1907.

(5) TEAGUE et BUXTON, *Zeit. phys.-chem.*, 40, 540. 1907.

Le 1er groupe contient les colorants basiques employés comme chlorhydrates et renfermant tous un ou plusieurs groupes NH^2, $N(CH^3)^2$ ou $N(C^2H^5)^2$. Le 2e groupe réunit les dérivés de l'acide phtaléique, dont les rhodamines sont basiques, les autres sont acides. Le 3e groupe renferme les colorants acides, employés en général à l'état de sels de sodium. Dans le 4e groupe sont les azoïques directs pour coton. La rocelline toutefois est employée comme colorant acide, mais par les résultats qu'elle donne, elle vient se classer parmi les colorants directs. La benzopurpurine présente deux couches colorées, l'inférieure plus intense et distincte de l'autre.

TABLEAU II. — *Ascensions capillaires dans des bandes de toile de lin.*

DÉSIGNATION DU COLORANT	SOLUTIONS DE COLORANT 1 ‰	2 ‰	3 ‰	4 ‰	5 ‰	ASCENSION moyenne du colorant	ASCENSION moyenne de l'eau
1er GROUPE	ascension en m/m					m/m	m/m
Fuchsine	12	20	29	33	37	26,2	135,4
Safranine	30	42	53	54	58	47,4	154
Bleu de nuit	35	49	65	83	96	65,6	153,6
Bleu de méthylène	38	57	60	72	77	68	136,8
2e GROUPE							
Rhodamine B	91	103	110	121	127	110,4	132
Rhodamine 6 G	89	128	135	136	151	127,8	157,4
Eosine A	107	94	102	108	109	104	146,8
Fluorescéine	138	129	131	128	145	134,2	157,6
3e GROUPE							
Vert lumière SF. bl.	163	180	160	174	168	169	169
Ponceau cristallisé	131	135	134	130	135	133	156
Bleu alcalin	78	83	74	74	64	74,6	132,4
4e GROUPE							
Rouge congo	37	46	50	51	67	48,2	169
Benzopurpurine	24 (41 *	24 (38 *	27	26	26	25,4	93

* Les valeurs entre parenthèses indiquent les résultats d'une deuxième zone très claire de coloration.

TABLEAU III. — *Ascension dans des bandes de flanelle de laine.*

DÉSIGNATION DU COLORANT	SOLUTIONS DE COLORANT 1 ‰	2 ‰	3 ‰	4 ‰	5 ‰	ASCENSION moyenne du colorant	ASCENSION moyenne de l'eau
1er GROUPE	ascension en m m					m/m	m/m
Fuchsine	16	18	23	25	27	21,8	86,4
Safranine	21	60	73	67	55	»	»
Violet cristallisé	23	36	47	59	63	45,6	146
Bleu de nuit	11	17	22	25	29	20,8	33,6
Vert malachite	10	16	21	26	30	20,6	50,2
Bleu de méthylène	15	19	10	54	60	37,6	138
2e GROUPE							
Rhodamine B	20	26	33	50	58	37,4	75,0
Rhodamine 6 G	21	36	49	65	88	51,8	57,6
Eosine A	54	45	39	49	38	45,0	46,8
Fluorescéine	40	47	58	60	63	53,6	56,4
3e GROUPE							
Vert lumière SF. bl.	142	155	151	118	145	118,2	149,8
Ponceau cristallisé	142	131	146	144	136	139,8	139,8
Bleu alcalin	50	49	57	53	45	50,8	50,8
4e GROUPE							
Rouge Congo	112	138	134	145	143	134,4	154,2
Benzopurpurine	20	22	29 (18)	38 (13)	44 (14) *	30,6	57

* Valeurs indiquant une deuxième zone d'ascension un peu plus foncée.

TABLEAU IV. — *Ascension capillaire dans des bandes de tissu de soie.*

DÉSIGNATION DU COLORANT	SOLUTIONS DE COLORANT 1 ‰	2 ‰	3 ‰	4 ‰	5 ‰	ASCENSION moyenne du colorant	ASCENSION moyenne de l'eau
1er GROUPE	ascension en m/m					m/m	m/m
Fuchsine	4	5	11	14	17	10,2	153,1
Safranine	11	14	19	26	41	22,2	138,8
Violet cristallisé	16	21	30	36	56	31,8	143,2
Bleu de nuit	15	23	28	34	45	29,0	92,4
Vert malachite	11	16	19	21	25	18,4	152,0
Bleu de méthylène	8	12	22	26	36	20,8	118,8
2e GROUPE							
Rhodamine B	4	6	12	16	21	11,8	126,4
Rhodamine 6 G	11	21	31	34	38	27,6	139,6
Eosine A	11	57	64	67	73	60,4	153,0
Fluorescéine	80	87	95	101	100	92,6	161,8
3e GROUPE							
Vert lumière SF. bl.	55	79	61	72	100	73,4	155,6
Ponceau cristallisé	57	63	71	78	85	70,8	143,8
Bleu alcalin	76	71	82	87	65	76,2	145,4
4e GROUPE							
Rouge Congo	93	79	79	89	55	79	159,8
Benzopurpurine	10	12	14	16	24	15,2	70,8

Il n'est pas possible d'interpréter d'une façon sûre chacun des résultats de ces tableaux : toutefois nous pouvons en déduire un certain nombre de règles générales fort intéressantes. Ce sont :

1° Pour un textile donné, l'ascension capillaire d'un colorant est peu élevée lorsque ce colorant se fixe plus facilement sur le textile.

2° Lorsque le colorant est absorbé par un textile, l'ascension capillaire, dans ce textile, donne en général des valeurs plus faibles aux concentrations inférieures et des valeurs plus élevées aux concentrations supérieures. Les diverses hauteurs d'ascension représentées graphiquement donnent une courbe présentant une grande analogie avec les courbes d'adsorption.

3° Les colorants basiques ont une ascension moyenne, en général, inférieure à celle des colorants acides ; les rhodamines, colorants demi-basiques et demi-acides, tiennent le milieu entre ces deux classes de produits. Quant aux colorants directs pour coton, leur ascension capillaire est, dans la règle, inférieure à celle des colorants acides.

Parmi les colorants basiques, ceux contenant des groupes NH^2 s'élèvent moins dans la cellulose (papier et lin) que ceux contenant des groupes $N(CH^3)^2$ ou $N(C^2H^5)^2$, cette distinction ne se trouve pas avec les textiles animaux.

4° Les colorants dont le caractère colloïdal est accentué ont en général une ascension capillaire plus faible que leurs congénères (fuchsine, bleu alcalin, benzopurpurine, etc.).

Si nous résumons ces règles générales, et cela avec toutes les réserves que l'emploi de la méthode comporte, nous pouvons dire que *l'ascension capillaire et l'adsorption sont en relation étroite ; l'ascension capillaire est d'autant plus faible que l'adsorption est plus grande, et inversement.*

Nous avons montré précédemment les relations qui existent entre l'adsorption et l'électrisation de

contact ; il doit en résulter que nous devons retrouver la même relation entre l'électrisation de contact et l'ascension capillaire, si la conclusion qui termine la première partie de ce travail est fondée. C'est ce que nous avons cherché à établir au moyen des essais suivants : ces derniers ont été exécutés dans les mêmes conditions que précédemment, avec addition des petites quantités d'électrolytes indiquées à chaque solution colorante.

Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants :

TABLEAU V. — *Ascension capillaire du bleu de méthylène et du ponceau cristallisé en présence d'électrolytes dans des bandes de papier à filtrer.*

LE COLORANT EST ADDITIONNÉ DE	CONCENTRATIONS 1 0/00	2 0/00	3 0/00	4 0/00	5 0/00	Ascension moyenne du colorant m/m	Ascension moyenne de l'eau m/m
	Ascension du colorant en m/m						
	Bleu de méthylène						
5 ccm NaOHn	18	21	21	22	21	21	174
2 » NaOHn	7	17	28	42	42	27	182
1 » NaOHn	15	40	48	57	65	45	179
0,5 » NaOHn	27	44	60	75	80	57	185
— neutre (sans addition)	30	52	61	73	89	61	193
1 ccm HCln/10	37	56	66	83	90	66	192
0,5 » HCln	45	57	76	80	85	68	195
1 » HCln	49	52	60	78	93	66	187
2 » HCln	68	68	88	92	104	84	190
5 » HCln	75	89	86	94	105	89	185
2 ccm $BaCl^2$n	40	55	68	82	92	68	193
neutre	30	52	61	73	89	61	193
1 ccm NaCln	30	48	59	72	84	58	188
2 » NaCln	28	39	60	64	72	53	185
2 » Na^2SO^4n	30	47	65	79	80	(60)	(195)
2 » Na^2HPO^4n	25	39	44	53	75	46	175
	Ponceau cristallisé						
2 ccm HCln	91	138	140	140	136	129	183
1 » HCln	115	133	142	140	143	134	189
0,5 » HCln	145	134	143	140	140	140	191
neutre	149	150	154	150	150	151	184
1 ccm NaOHn	146	149	147	142	146	146	181
2 » NaOHn	135	125	144	145	145	139	184
neutre	149	150	154	150	150	151	184
0,6 g Na^2SO^4	95	108	127	130	142	120	180
0,6 g Na^2HPO^4	97	103	120	124	146	118	180

Les résultats du tableau V peuvent se résumer comme suit :

Dans le cas du bleu de méthylène, la soude caustique (ions OH—) abaisse la hauteur d'ascension capillaire, l'acide chlorhydrique (ions H+) l'élève, les ions positifs Ba++ élèvent la hauteur d'ascension, les ions négatifs SO^4— — PO^4 — — — l'abaissent.

Dans le cas du ponceau cristallisé, les ions H abaissent la hauteur d'ascension, les ions négatifs OH, SO^4 et PO^4, par contre, *ne l'élèvent pas.*

Le tableau III résume l'influence des électrolytes sur l'ascension du bleu de méthylène dans des bandes de lin, laine et soie (la solution colorante est à 1 p. 1000).

TABLEAU VI.

BLEU DE MÉTHYLÈNE ADDITIONNÉ DE	LIN	LAINE	SOIE
	Ascension en m m		
0,5 cc. HCln	43	18	15
1 » »	47	26	16
2 » »	60	31	22
0,5 $BaCl^2$n	41	28	9
Sans addition	38	15	8
0,5 » Na^2SO^4n	36	12	7
1 » »	35	13	8
0,5 » Na^2HPO^4n	31	11	7
1 » »	22	8	5
0,5 » NaOH	28	11	8
1 » »	22	6	6

Ces résultats confirment les résultats trouvés dans l'action des électrolytes sur l'ascension du bleu de méthylène dans des bandes de papier à filtrer.

TABLEAU VII. — *Influence des électrolytes sur l'ascension du ponceau cristallisé dans des bandes de lin, laine et soie (solution colorante à 1 0/00).*

PONCEAU CRISTALLISÉ ADDITIONNÉ DE	LIN	LAINE	SOIE
	Ascension en m m		
0,5 cc. HCln	118	30	31
1 » »	91	50	25
2 » »	69	35	12
0,5 » $BaCl^2$	30	10	8
Sans addition	131	142	51
0,5 » Na^2SO^4	74	78	50
0,5 » Na^2HPO^4	84	21	28
0,5 » NaOH	124	68	55

Nous constatons également, dans le cas du lin, de la laine et de la soie, que l'on retrouve avec le ponceau cristallisé les mêmes résultats qu'avec le papier à filtrer.

C'est-à-dire les acides (ions H) et les ions positifs (Ba ++ de $BaCl^2$) abaissent la hauteur de l'ascension capillaire du colorant, tandis que les électrolytes à ions négatifs actifs, NaOH, SO^4 et PO^4, n'augmentent pas la hauteur de l'ascension capillaire du colorant en solution aqueuse.

Nous sommes en présence d'une exception qui reste, pour le moment, inexpliquée : nous devons toutefois remarquer que J. Perrin, dans l'étude de l'électrisation de contact, a trouvé que les ions des électrolytes même polyvalents n'accroissent pas en général la charge d'une paroi de même signe qu'eux.

Nous terminons ces recherches en indiquant diverses observations que nous avons faites au cours de cette étude. Nous avons examiné l'influence de la largeur du papier. Voici les résultats obtenus :

Largeur du papier	0,5	1	2	3	4	5 cm
Bleu de méthylène 1 0/00.	ascension en m m					
Ascension du colorant.	54	55	53	53	53	50
— de l'eau	244	215	231	231	230	233
Bleu de méthylène 2 0/00.						
Ascension du colorant.	78	80	83	82	84	88
— de l'eau	220	220	236	228	239	236

Ponceau cristallisé 1 °/₀₀₀.						
Ascension du colorant.	178	180	190	192	200	200
— de l'eau. . .	218	220	231	218	220	229
Ponceau cristallisé 2 °/₀₀₀.						
Ascension du colorant.	188	190	196	192	200	201
— de l'eau . . .	224	224	228	220	230	231

Ces essais ont été effectués avec un papier à filtrer d'une provenance différente de celui utilisé dans les précédents, d'où la différence dans les résultats obtenus. La largeur du papier n'a pas une influence nettement marquée, cependant il y a tendance à une augmentation de l'ascension en employant un papier plus large.

La durée des essais d'ascension ont, par contre, une influence plus considérable ; tous nos essais précédents ont été exécutés pendant trois heures : nous avons exécuté une série à durée variable.

Temps	1'2	1	2	4	6 heures
Bleu de méthylène 1 °/₀₀₀.	ascension en m/m				
Ascension du colorant . .	20	24	30	42	17
— de l'eau	88	107	152	185	215
Bleu de méthylène 2 °/₀₀₀.					
Ascension du colorant . .	24	32	49	65	79
— de l'eau.	83	103	152	185	215
Ponceau cristallisé 1 °/₀₀₀.					
Ascension du colorant . .	76	103	121	156	186
— de l'eau	91	114	148	195	230
Ponceau cristallisé 2 °/₀₀₀.					
Ascension du colorant . .	66	102	124	153	187
— de l'eau	79	114	154	195	230

La durée de l'ascension a une grande influence : au contraire la variation de la longueur de la bande imbibée dans la solution n'exerce pas une action très considérable dans le cas du ponceau : elle est, par contre, sensible pour le bleu de méthylène, ainsi qu'en témoignent les valeurs suivantes :

Longueur de la bande de papier plongée d. la solution.	3	5	10	15	20 m/m
Bleu de méthylène 1 °/₀₀₀.	ascension en m m				
Ascension du colorant. . .	25	30	31	40	43
— de l'eau.	173	174	180	186	178
Bleu de méthylène 2 °/₀₀₀.					
Ascension du colorant . .	10	44	49	55	62
— de l'eau.	170	173	168	190	178
Ponceau cristallisé 1 °/₀₀₀.					
Ascension du colorant . .	152	147	148	155	153
— de l'eau	189	183	186	191	187
Ponceau cristallisé 2 °/₀₀₀.					
Ascension du colorant . .	150	151	110	146	150
— de l'eau	191	196	180	182	152

L'influence de la température paraît dans le cas de matières colorantes être très considérable ; nous avons exécuté quelques essais, mais ici les mesures sont peu précises, grâce aux phénomènes d'évaporation et aux difficultés d'expériences.

RÈGLES DE L'ÉLECTRISATION DE CONTACT (J. Perrin)	RÈGLES DE LA COAGULATION DES COLLOÏDES	RÈGLES DE LA TEINTURE (L. Pelet)	RÈGLES DE L'ASCENSION CAPILLAIRE (L. Pelet)
Les liquides dissociants sont ceux où les corps s'électrisent fortement par contact.	Les liquides dissociants sont ceux où se réalisent les solutions colloïdales.	Les liquides dissociants sont ceux où se produit le mieux la teinture.	
Les acides augmentent la charge de toute paroi déjà positive.	Les acides rendent les colloïdes positifs plus difficilement coagulables.	Les acides diminuent la teinture des colorants basiques.	Les acides augmentent l'ascension des colorants basiques.
Ils diminuent la charge d'une paroi négative et parfois la chargent positivement.	Ils coagulent les colloïdes négatifs, le gel peut prendre une charge de signe contraire.	Ils augmentent la teinture des colorants acides.	Ils diminuent l'ascension des colorants acides.
Tous les acides agissent de même à concentration égale en ions H. C'est donc l'ion H qui agit ainsi.	Tous les acides agissent de même à concentration égale en ions H. C'est donc l'ion H qui agit ainsi.	Tous les acides agissent de même à concentration égale en ions H. C'est donc l'ion H qui agit ainsi.	
Les bases agissent d'une façon inverse.	Les bases agissent d'une façon inverse.	Les bases agissent d'une façon inverse.	Les bases agissent d'une façon inverse. (*Colorants acides ne s'élèvent pas davantage.*)
L'addition des sels produit les effets suivants.	Action des sels.	Action des sels.	Action des sels.
Les ions de signe inverse d'une paroi diminuent beaucoup la charge de cette paroi.	Les ions de signe inverse d'un colloïde le coagulent.	Les ions de signe contraire d'un colorant augmentent la teinture.	Les ions de signe contraire diminuent l'ascension capillaire.
L'action peut aller jusqu'au renversement du signe.	Le gel peut prendre une charge de signe inverse à celle des micelles.		
Les ions plurivalents ont une action prépondérante.	Les ions plurivalents ont une action plus puissante.	Les ions plurivalents ont une action plus puissante.	Les ions plurivalents ont une action plus puissante.
Un ion même polyvalent *n'accroît pas* en général la charge d'une paroi de même signe que lui.	Les ions de même signe stabilisent les solutions colloïdales.	Les ions de même signe retardent la teinture.	Les ions de même signe élèvent l'ascension des colorants basiques, *mais non pas celle des colorants acides.*

	TEMPÉRATURE	BLEU DE MÉTHYLÈNE	PONCEAU CRISTALLISÉ
		Solutions à 1 °/₀₀, ascensions en m m	
Lin. . . .	18°	38	131
	40°	35	71
	80°	34	71
Laine . . .	18°	15	145
	40°	9	65
	80°	8	42
Soie. . . .	18°	8	57
	40°	10	55
	80°	9	48

Une élévation de température de bain paraît diminuer la hauteur d'ascension, ce résultat doit être mis en parallèle avec les essais d'adsorption à différentes températures, l'adsorption des colorants étant plus considérable aux températures plus élevées.

Enfin indiquons, pour terminer, que nous avons exécuté quelques séries en solution alcoolique et acétonique; avec ces dissolvants moins dissociants que l'eau, l'ascension des colorants est considérable, il n'y a pas en général séparation entre le solvant et le colorant, indiquant ainsi une adsorption très faible.

Comme conclusion, nous résumons les règles de l'électrisation de contact, celles de la coagulation des colloïdes, de la teinture (adsorption) et de l'ascension capillaire; sauf dans les cas où il y a des exceptions que nous avons indiquées et que nous soulignons dans ce tableau, le parallélisme est complet. Toutes choses égales d'ailleurs, chaque fois qu'un électrolyte tend à diminuer la charge d'une paroi, il y a coagulation du colloïde, augmentation de la teinture et diminution de l'ascension capillaire.

Lausanne, août 1909.

BLEU CIBA 2BD ET SEL D'INDIGO T

Par M. le docteur NEUENHAUS.

La réponse de M. Fehling, parue dans le n° 150 du 1er juin de cette Revue, m'amène à ajouter les quelques remarques suivantes :

Il n'est guère possible de résoudre, par des articles, inspirés par des opinions personnelles, la question de savoir si un colorant introduit dans l'industrie, depuis de longues années, comme l'est le sel d'indigo, peut être remplacé par un produit concurrent, le bleu ciba 2 BD. Seule, la pratique peut en décider.

Cependant, j'ai constaté, avec satisfaction, que M. Fehling, qui d'abord reprochait au procédé d'application du sel d'indigo T, comme inconvénients principaux, la mercerisation du tissu par suite du passage en soude caustique, puis le rappliquage de la couleur et finalement le toucher rugueux de la marchandise finie, reconnaît maintenant que le mercerisage aussi bien que le toucher rugueux peuvent être facilement évités pendant le finissage des pièces.

M. Fehling ne tient probablement pas compte du fait qu'une température plus élevée de la soude caustique empêche la mercerisation (1), et c'est d'ailleurs pour cette raison qu'une température de 70° C. a été prescrite pour le développement du sel d'indigo.

En ce qui concerne le rappliquage de la couleur, je ferai remarquer que celui-ci est absolument exclus, si l'on met le tissu imprimé sur plis; aussi n'ai-je aucune connaissance de réclamations faites à ce sujet.

A mon avis, l'emploi du bleu ciba 2 BD n'est nullement plus simple que celui du sel d'indigo. En tenant compte d'ailleurs de ce fait, que l'on ne peut obtenir la nuance tant estimée du sel d'indigo T, avec le bleu Ciba, qu'à moins d'un nuançage de ce produit, il me semble que son emploi comme remplaçant du sel d'indigo dans l'article fin de chemises et blouses est absolument exclus.

NOUVELLES COULEURS

GALLO VIOLET DF, PATE OU POUDRE. — GALLO BLEU MARINE 2 GD, PATE OU POUDRE. — GALLO BLEU MARINE S, EN POUDRE (*Farbenf. v. F. Bayer & Cie*).

(*Ech.*, nos 119, 120 et 121.)

Les propriétés de ces colorants sont semblables à celles du *gallo violet D, pâte*, et du *gallo bleu marine RD conc.* (voir *R. G. M. C.*, 1908, t. XII, p. 108). Ils sont destinés à l'impression du coton sur mordant de chrome et se fixent par un court vaporisage, lequel est favorisé par une addition de *rongealite C*, à la couleur d'impression et au bain de foulardage. Après vaporisage, on passe au bichromate.

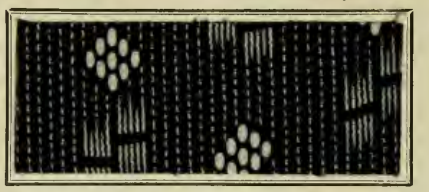
Le *gallo violet DF* a une nuance plus bleuâtre que celle du *gallo violet D*, et elle résiste à la *rongealite C*, ce qui permet de l'employer pour les enlevages colorés. Elle est rongée par le chlorate qui donne des blancs purs. La fixation, sur fond préparé en β-naphtol, est bonne.

(1) Cette affirmation paraît en contradiction avec les expériences de M. Beltzer, *Rev. gén. des Mat. color.*

N° 119. — **Gallo violet DF** [*By.*].

N° 120. — **Gallo bleu marine 2 GD** [*By.*].

N° 121. — **Gallo bleu marine S** [*By.*].



N° 122. — **Vert nitrazol diamine BB** [*C.*] rongé à l'hyraldite.

N° 123. — **Brun para R** [*By.*].

N° 124. — **Noir nitrazol diamine BB** [*C.*] rongé à l'hyraldite.

N° 125. — **Vert leucol foncé B** pâte (20 0/0) [*By.*].

N° 126. — **Écarlate algol G** pâte (25 0/0) [*By.*].

N° 127. — **Bleu solide brillant 4 G** (4 0/0) [*By.*].

N° 128. — **Bleu immédiat direct JND** extra conc. [*C.*]

N° 129. — **Rubis brillant diamine S** (3 0/0) [*C.*].

N° 130. — **Rouge diamant G** (3 0/0) [*By.*].

L'échantillon n° 119 a été imprimé avec :

Gallo violet DF, pâte	40 gr. »
Eau	120 gr. »
Épaississant neutre d'amidon et adragante	737 gr. 5
Rongealite C	4 gr. »
Eau	36 gr. »
Acide formique 90 p. 100	52 gr. 5
Acétate de chrome 20° B.	50 gr. »

Après avoir vaporisé 1 heure sans pression, on passe à 60° C. en bichromate de potasse (10 gr. par litre) et craie (1 gr. par litre), passe en son, savonne et sèche.

Le *gallo bleu marine 2 GD* remplace la marque *RD*, quand il s'agit d'avoir des tons plus vifs et plus verdâtres: il peut aussi y être mélangé.

Les échantillons n°s 120 et 121 ont été imprimés avec :

	Éch. 120	Éch. 121
Gallo bleu marine 2 GD, pâte	200 gr.	
Gallo bleu marine S, poudre		50 gr.
Eau bouillante	50 gr.	150 gr.
Epaississant neutre d'amidon et d'adragante	560 gr.	650 gr.
Acide formique 90 p. 100	50 gr.	40 gr.
Rongealite C	3 gr.	
Eau	37 gr.	
Acétate de chrome 20° B	100 gr.	110 gr.
	1.000 gr.	1.000 gr.

Le *gallo bleu marine S, en poudre*, s'applique aussi bien par impression que par foulardage ; la nuance résiste bien au chlore.

Après impression, on vaporise 1 heure sans pression, chrome, passe en son, savonne, lave et sèche.

Quand on opère par foulardage, on ronge au chlorate.

Verts nitrazol diamine GF et BB. — Noir nitrazol diamine BB. (*L. Cassella & Cie.*)

(*Ech.*, n°s 122 et 124.)

Pour les *verts nitrazols*, voir *R. G. M. C.*, 1909, p. 137. Les deux couleurs se laissent ronger par l'hyraldite.

Le *noir nitrazol BB* a une nuance noir bleu plus vive que l'ancienne marque *B* (voir *R. G. M. C.*, 1898, p. 598). La teinture du coton s'effectue sur bain alcalin (0,5 à 1 p. 100 carbonate) de sulfate de soude (10 à 20 p. 100) ou de sel marin ; on rince et copule avec le *nitrazol* ou la paranitraniline diazotée.

La solidité au lavage est satisfaisante ; l'acide acétique ne modifie pas la nuance : celle-ci est facilement rongée par l'hyraldite.

Brun Para R (*Farbenf. v. F. Bayer.*)

(*Ech.*, n° 123).

C'est l'ancien *brun Pluton R* (voir *R. G. M. C.*, t. IV, p. 80) amélioré; il donne des enlevages plus purs; la nuance et les autres qualités n'étant pas modifiées.

On teint les tissus au jigger sur bain de sulfate de soude alcalin, et on développe à la paranitraniline, au foulard. Les nuances sont solides au lavage.

Vert foncé leucol B, en pâte (*Farbenf. v. F. Bayer*).

(*Ech.*, n° 125.)

Ce colorant, dont le nom primitif fut *vert foncé algol*, fait suite au *vert algol B* (voir *R. G. M. C.*, t. XIII, p. 23); sa nuance est beaucoup plus foncée. Il s'emploie soit seul sur cuve à l'hydrosulfite (le glucose donne des tons olives à reflet brunâtre), soit combiné au *vert algol B* ou au *bleu algol C*, *F* ou 3 *G*. Les qualités de la teinture sont celles des colorants de cette série, c'est-à-dire très bonnes.

Le *vert foncé leucol B* est également indiqué pour l'impression.

Écarlate algol G, en pâte (*Farbenf. v. F. Bayer*).

(*Ech.*, n° 126.)

La vivacité de la nuance de ce colorant dépasse celle du *rouge algol 5 G* (voir *R. G. M. C.*, n° du 1er août 1909, p. 230), mais il n'a pas la solidité au bouillon et au lavage de ce dernier, tout en étant très résistant à la lumière. Son emploi est donc plus indiqué pour les rideaux, les tissus d'ameublements que pour les articles soumis à de fréquents lavages. On teint sur cuve alcaline d'hydrosulfite.

Bleu solide brillant 4 G (*Farbenf. v. F. Bayer & Cie*).

(*Ech.*, n° 127.)

Cette couleur de benzidine a un ton plus verdâtre que la marque 2 *G* (voir *R. G. M. C.*, 1908, pp. 144 et 194), à laquelle elle peut être mélangée; la solidité à la lumière et l'unisson étant aussi bons.

On peut encore la mélanger aux jaunes et rouges solides à la lumière pour obtenir des nuances mode.

Le colorant est recommandé pour la teinture du coton en bourre, en filé ou en pièce, devant résister à la lumière, sans être lavé, la solidité au lavage étant médiocre. Sur mi-soie, le coton est plus coloré que la soie.

La teinture du coton se fait, comme d'habitude, sur bain alcalin (1 à 2 p. 100 de carbonate de soude sec), de sulfate de soude (20 à 40 p. 100) ou de sel marin (10 à 20 p. 100).

En impression, le *bleu solide brillant 4 G* fournit, sur coton mercerisé, des bleus clairs, soit par impression directe, soit par foulardage et rongeage avec un rongeant ordinaire.

Bleu immédiat direct JND extra conc. (*Cassella & Manuf. lyonnaise*.

Ech., n° 128.)

L'intérêt de cette nouvelle marque est de verdir légèrement au lavage, comme l'indigo : elle est appropriée à la teinture du coton sous toutes ses formes et plus particulièrement pour la teinture en appareil mécanique.

Procédés de teinture : *Coton filé.* — La teinture s'effectue dans des barques en bois, munies de rouleaux presseurs et de bâtons coudés. Le volume du bain doit être égal à 20-25 fois le poids du coton à teindre.

Premier bain :

Bleu immédiat direct JND extra conc.	5 à 12 p. 100	
Sulfure de sodium crist	10 à 24 p. 100	
Carbonate de soude calc.	3 à 5 gr.	par litre de bain.
Sel marin ou sulfate de soude calc	5 à 20 gr.	

Vieux bains :

Bleu immédiat direct JND extra conc.	3 à 7	p. 100
Sulfure de sodium crist.	6 à 14	p. 100
Carbonate de soude calc.	0.2 à 0,5	p. 100
Sel marin ou sulfate de soude calc.	0 à 5	p. 100

On teint environ 1 heure, presque au bouillon, exprime, rince, suspend quelques heures à l'air, et finalement on rince. La nuance est notablement avivée, soit par un savonnage à chaud, soit par un traitement après teinture, dans un bain presque bouillant, de 1,5 p. 100 de bichromate de potasse et de 1,5 p. 100 sulfate de cuivre avec 3 p. 100 acide acétique. Ce dernier traitement augmente également la solidité au lavage et à la lumière.

Coton en bourre. — Le volume du bain doit être égal à environ 20 fois le poids du coton, on prend les proportions de produits indiquées ci-dessus, pour le coton filé.

Après teinture, on essore la marchandise et, sans la rincer, on la laisse séjourner un certain temps dans un local chauffé, ce qui augmente la vivacité des teintes, ou bien on traite, après teinture, comme pour le coton filé.

Coton en pièce. — La teinture s'effectue de préférence aux jiggers munis de rouleaux presseurs, dans un bain renfermant :

Premier bain :

Bleu immédiat direct JNC extra conc.	4 à 14 gr.	par litre de bain.
Sulfure de sodium crist.	8 à 28 gr.	
Carbonate de soude calc.	3 gr.	
Sel marin ou sulfate de soude calc.	9 à 20 gr.	

Vieux bains :

Bleu immédiat direct JND extra conc.	3 à 7 p. 100	du poids du coton.
Sulfure de sodium crist	6 à 14 p. 100	
Carbonate de soude calc	0,5 à 1 p. 100	
Sel marin ou sulfate de soude calc	0 à 5 p. 100	

On ajoute, en outre :

Bleu immédiat direct JND extra conc.	3 à 7 p. 100	du poids du coton.
Sulfure de sodium crist	6 à 14 p. 100	

On teint environ 1 heure, exprime, rince et savonne avec addition d'un peu de carbonate de soude, ou on passe en bichromate de potasse et sulfate de cuivre, d'après le procédé usuel.

Teinture en appareils mécaniques. — Le bain est garni avec :

Premier bain :

Bleu immédiat direct JND extra conc.	6 à 16 gr.	par litre de bain.
Sulfure de sodium crist.	12 à 32 gr.	
Carbonate de soude calc.	3 à 5 gr.	
Sulfate de soude crist.	3 à 10 gr.	

Vieux bains :

Bleu immédiat direct JND extra conc.	3 à 7 p. 100	du poids du coton:
Sulfure de sodium crist.	6 à 14 p. 100	
Carbonate de soude calc.	0.5 à 1 p. 100	
Sulfate de soude crist.	0 à 3 p. 100	

On teint vers 95 à 98° C., 40 à 60 minutes, et on vide rapidement le bain et savonne à chaud avec addition d'un peu de carbonate de soude.

Les teintes sont plus vives en ajoutant, au bain de rinçage, une petite quantité d'eau oxygénée ou de peroxyde de sodium. Pour cela, on chauffe le dernier bain de rinçage à 40 ou 50° C., ajoute, pour 1.000 litres d'eau, 2 à 4 litres d'eau oxygénée et environ 250 à 500 centimètres cubes d'ammoniaque, fait circuler ce bain 10 à 15 minutes, élimine l'eau sans nouveau rinçage, et sèche. Avec le peroxyde de sodium, on en prend 200 à 400 grammes, auxquels on ajoute 200 à 400 grammes d'acide sulfurique, et on opère comme ci-dessus.

Par un traitement au bichromate de potasse et bisulfite de soude, on obtient le même effet qu'avec l'eau oxygénée ou le peroxyde de sodium. Dans ce cas, après avoir bien rincé la marchandise, on ajoute, au bain de rinçage, 0,5 à 1 p. 100 de bichromate de potasse, laisse agir celui-ci quelques minutes, puis on ajoute, au même bain, 2 à 4 centimètres cubes de bisulfite de soude à 35° B. par litre, traite encore 7 à 10 minutes et rince pour terminer.

On augmente aussi la solidité des teintes de *bleu immédiat direct JND extra concentré*, en les traitant par le sulfate de nickel. Ce procédé donne de bons résultats, surtout dans la teinture en appareils, et il peut être appliqué avec des appareils en fer.

On prend :

1,5 p. 100 sulfate de nickel.
1,5 p. 100 bichromate de potasse.
3 à 5 p. 100 acide acétique.

On fait alors circuler le bain bouillant pendant environ 20 minutes. Finalement on rince comme d'habitude.

Rubis brillant diamine S. (*Cassella & Cie et Manuf. lyonnaise.*

(*Ech.*, n° 129.)

Les propriétés particulières du *rubis brillant*

diamine S sont : sa nuance vive et son excellente solidité aux acides. Sa bonne solubilité permet son emploi pour la teinture en appareils.

Sur tissus mixtes, le colorant réserve presque complètement la laine et la soie.

La teinture sur coton se fait, comme pour les couleurs diamine sur bain alcalin (0,5 à 1 p. 100 de carbonate de soude sec), de sulfate de soude (10 à 20 p. 100). Pour la mi-laine, on opère en bain neutre de sulfate de soude (20 gr. par litre), maintenu presque au bouillon. Quant à la mi-soie, on la teint en bain de sulfate de soude (5 à 10 gr. par litre d'eau) et de carbonate de soude (1 à 3 gr. par litre).

La couleur se laisse très bien ronger par l'hyraldite.

ROUGE DIAMANT G (*Farbenfabriken v. F. Bayer*).

(*Ech.*, n° 130.)

Le *rouge diamant G* teint la laine, soit mordancée au préalable, soit chromée après teinture. La solidité de la nuance au foulon est supérieure à celle des *rouges pour drap*. Les effets alcalins blancs sont réservés. Il faut éviter autant que possible les récipients en fer, pour la teinture.

Le *rouge diamant G* convient aussi pour l'impression Vigoureux sur acétate ou fluorure de chrome.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Comité de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 9 juillet 1909.*

La séance est ouverte à 5 h. 3/4.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Félix Binder, A. Rosenstiehl, A Wehrlin, L. Bloch, Ch. Weiss, M. Battegay, Fél. Weber, L. Zuber, Léon Stamm, A. Thierry-Mieg, J. Dépierre, Henri Schmid, Ferd. Oswald ; total : 14 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté, après une rectification d'ordre typographique.

1. Le secrétaire fait part au comité de la mort de M. Honoré Cordillot, membre de la Société industrielle depuis le 28 juillet 1852, et membre correspondant du Comité de chimie.

Elève de Penot, il commença sa carrière industrielle dans l'établissement d'impression que MM. Schwartz et Huguenin possédaient à la mer Rouge, et dont il devint bientôt le directeur.

En 1864, il partit pour la Russie et entra dans la maison Zundel et puis dans celle de Konchine, à Serpoukhoff ; il se retira, en 1883, à Saint-Mandé, où il vient de mourir, à l'âge de 75 ans.

L'industrie de l'indienne lui doit une grande découverte : celle du noir d'aniline vapeur au ferricyanure de potassium, et la Société industrielle une série de rapports sur des sujets variés.

Pendant son séjour dans la maison Schwartz et Huguenin, il eut, le premier, l'idée de monter sur billes une rame à balancer les tissus légers, et se servit de billes en agate pour réaliser cette application.

Au cours des loisirs de sa retraite, il créa une encre dénommée « Encre unique », et qu'il exploita en commun avec ses deux petits-fils, MM. Partois.

Tous ceux qui ont connu Honoré Cordillot ne perdront pas le souvenir de cette nature si bien douée, qui unissait à l'amour intense du travail une loyauté et une franchise qui faisaient honneur à son caractère.

Le comité adresse à la famille de M. Honoré Cordillot l'expression de ses profonds regrets et de sa sympathie.

2. *Teinture. Théorie. Rôle de l'affinité et de la cohésion dans la (—). Teinture en proportions définies. Intervention de la force osmotique*, par M. A. Rosenstiehl. — Depuis 1894, date de la publication de la note « Sur les forces qui interviennent dans la teinture », de nouveaux travaux ont élargi la question, qui dépasse de beaucoup le cadre comprenant les matières colorantes et les fibres textiles.

Il peut y avoir teinture sans matières colorantes ni fibres, et la fixation des couleurs par la vapeur prouve aussi que le bain de teinture lui-même n'est pas nécessaire.

Le fait caractéristique est celui-ci.

Un corps dissous s'unit à un corps insoluble dans le même milieu. Il s'unit par contact et chacun des deux corps garde l'intégrité de ses propriétés. Chaque corps se comporte de la manière qui lui est propre. Seulement le corps soluble y a perdu sa solubilité et y a gagné l'adhérence au corps insoluble. L'insolubilité contractée n'est que relative à un milieu déterminé, et peut se retrouver dans un milieu différent. L'union résiste au lavage et au frottement dans le milieu où elle s'est contractée ; dans le cas des corps cristallisés, l'union peut se faire en proportions définies, ce qui indique qu'il y a eu action chimique. L'affinité intervient aussi manifestement dans un grand nombre de cas, mais elle ne les explique pas tous. Il y a des cas où il n'y a en jeu que l'adhérence des deux matières entre elles (exemple : le bistre au manganèse). L'adhérence est une des formes de la cohésion. Celle-ci caractérise la teinture. L'art de teindre consiste à savoir mettre en action la cohésion. L'étude des divers procédés de teinture montre que, pour qu'il y ait adhérence, il faut que l'un des corps soit parfaitement dissous, ne fût-ce que pendant un instant (l'état colloïdal est exclu), et qu'au moment du contact avec la fibre, il devienne insoluble. La cohésion, dans le cas de la teinture, n'intervient qu'entre corps solides. Elle ne s'exerce qu'au contact immédiat — et non pas à une petite distance. — Elle agit soudainement et avec énergie, non seulement quand le contact a lieu à sec, mais aussi en présence d'un liquide. L'argenture du verre, la dorure et l'argenture par voie humide, en donnent la preuve. En présence d'un liquide, la teinture est favorisée par l'intervention d'un corps dissous, diminuant la solubilité du corps teignant. Ici, c'est la pression osmotique qui produit le passage de l'état dissous à l'état solide et donne à la cohésion le moyen de s'exercer.

En un mot, l'union d'un corps soluble et d'un corps insoluble peut se faire avec ou sans le concours de l'affinité.

La cohésion intervient toujours.

La distinction entre affinité et cohésion n'est pas toujours aisée. Ici leurs domaines se touchent. Mais l'adhérence étant la condition même de la teinture, le premier rôle revient à la cohésion ; tout ce qui précède montre

que cette dernière est une force suffisante pour expliquer tous les phénomènes de la teinture, dans l'acception la plus large du mot.

3. *Brun de fuscamine. Son application.* — M. H. Schmidt décrit des procédés qu'il a établis pour la fabrication enlevage sur couleurs de fuscamine et pour l'application directe de cette base, soit pure, soit en mélange, avec des corps susceptibles d'en modifier la nuance en la ramenant à un ton plus jaunâtre.

Le comité vote l'impression de cette note au Bulletin.

4. *Enlevage rouge de paranitroorthoanisidine sur indigo et réserve rouge du même corps sous noir d'aniline.* Plis cachetés nos 1763 et 1770, des 26 août et 7 octobre 1907. Observation. Ch. Dziewonski. — L'auteur demande, par lettre, la mention, au Bulletin, du fait que ces deux plis cachetés sont à considérer comme ayant été déposés par la fabrique Kouvaieff, à Ivanovo-Woznessensk, où ils ont été exécutés.

5. *Epaississant. Action du sel marin sur l'amidon de froment à l'ébullition. Cette action enlève à l'amidon qui se trouve dans les couleurs la propriété de résister au lavage et au savon. Introduction du sel dans les couleurs pour supprimer la nécessité du maltage.* Pli Krostewitz, Bähr et Paul Schick n° 1911, du 30 juin 1909. — Les auteurs introduisent le sel à la dose de 50 grammes par litre dans l'épaississant à l'amidon avant cuisson.

L'examen de ce pli est remis à M. Alfred Vernet.

6. *Jaune de benzidine généré sur tissu de coton.* — M. Émile Lang passe le coton en solution aqueuse de benzidine et puis en hypochlorite de soude. Puis lavage et acidage en acide chlorhydrique. On peut copuler ce jaune avec les phénols ou les amines aromatiques, et l'on obtient ainsi des couleurs variées.

M. Antoine Lipp est prié de faire un rapport sur ce travail.

7. *Réserves au tungstate de soude.* Pli cacheté n° 1030, du 2 avril 1898, par M. Albert Scheurer. — Le tungstate de soude en solution saturée, épaissie à l'amidon grillé sec, constitue une réserve remarquable sous couleur vapeur au chrome, au fer et à l'alumine, permettant de réaliser l'exécution de divers articles réserves associées ou non au noir d'aniline. Cette couleur est également réservée par le tungstate. Ces réserves au tungstate peuvent être colorées au moyen de colorants immédiats.

Ce pli est renvoyé à l'examen de M. Battegay.

8. *Couleurs « Mikado » générées sur fibres.* Pli cacheté n° 991, du 15 juillet 1897, par M. Albert Liebmann. — L'auteur réalise des nuances variant du jaune au brun orangé par l'impression d'une couleur renfermant de l'acide paranitrotoluènesulfonique de la soude caustique et un réducteur. Vaporiser, acider et savonner. Un second procédé consiste à imprimer la couleur sans alcali et à passer dans un bain de soude à chaud, après lequel on acide, lave et savonne. Ces deux procédés ne possèdent pas l'inconvénient du coulage, qui se présente, quand on imprime les couleurs « Mikado » telles qu'elles existent dans le commerce.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. Michel.

9. *Allumeur automatique pour les becs Auer. Consolidation des manchons.* Plis cachetés nos 1016 et 1023, des 10 février et 31 mars 1908, par M. S. Stœcklin. — L'auteur applique sur la tête du manchon une pâte composée de nitrate de platine, de kaolin, de sucre et d'alcool.

Renvoi au Comité de mécanique.

10. *Rames à dérailler avec roulement sur billes*, par Honoré Cordillot. — M. Albert Scheurer, revenant sur cette question, demande à ses collègues si cette invention n'est pas antérieure à la période qui a vu naître l'application industrielle du roulement sur billes.

M. Rosenstiehl dit avoir vu à l'Exposition de 1862, à Londres, des roues d'engrenages dont les dents étaient remplacées par des billes et où la transmission de mouvement par friction faisait place à une transmission de mouvements par roulement.

Le comité de chimie serait heureux d'avoir sur cette question l'avis du Comité de mécanique.

11. *Sulfoléates.* Rapport de la Commission chargée de la recherche des priorités. — La Commission, composée de MM. Jos. Dépierre, rapporteur, Henri Schmid, Léon Stamm, Félix Weber, Alphonse Wehrlin et Albert Scheurer, présente au comité le rapport concernant l'étude des priorités d'emploi des sulfoléates.

Cette étude a nécessité des recherches nombreuses et une correspondance assez étendue qui n'a pas toujours donné ce qu'on en attendait.

En principe, la Commission s'est bornée à une statistique appuyée sur les documents qu'elle a réunis. Elle ne juge pas son œuvre comme de nature à clore définitivement une question qui embrasse près d'un siècle. Cependant, elle estime son travail assez important pour en demander l'impression au Bulletin, accompagné de toutes les pièces justificatives.

Le comité vote la proposition de la Commission et demande que le rapport de M. Dépierre, suivi de tous les documents qui s'y rapportent, soit publié sous forme de Bulletin spécial.

La séance est levée à 7 h. 1/4.

Note. — Le Bulletin spécial, contenant le rapport et les documents de la Commission des sulfoléates, sera mis en vente, à la fin de l'année courante, au prix de 3 M.

Les personnes qui désireraient le recevoir sont priées de se faire inscrire au secrétariat de la Société industrielle de Mulhouse, pour permettre de fixer l'importance du tirage à effectuer.

Les publications qui reproduisent nos procès-verbaux sont priées de reproduire la présente note.

REVUE DES JOURNAUX

DINITROSORÉSORCINE (Fond mode à la) au chrome, rongé par des sulfites alcalins additionnés de matières colorantes, par M. **FÉLIX BINDER.** (Pli cacheté du 2 décembre 1897.) (*Bull. Soc. Ind. de Mulhouse*, 1909, p. 161.)

Le présent pli a pour but de prendre date, d'une fabrication qui fait suite à mes travaux antérieurs sur les produits de transformation de la dinitrosorésorcine au vaporisage, et à l'application des sulfites alcalins pour le rongeage de la dinitrosorésorcine (1).

Les essais consignés dans cette note ont été exécutés, au mois de novembre 1897, avec la collaboration de M. Ch. Zundel, à la Société de la Manufacture Emile Zundel, à Moscou.

(1) Voyez Dépierre, *Traité de la teinture et de l'impression des matières colorantes artificielles*, 1re partie, p. 336.

Voici la suite des opérations :

foulardage du fond mode,
impression des couleurs et enlevages,
passage au Mather-Platt, trois minutes,
vaporisage d'une heure,
lavage,
savonnage,
chlorage.

Couleurs (6-18 novembre 1897).

Fond mode.

40 gr. dinitrosorésorcine, en pâte, à 33 p. 100
200 gr. eau distillée, verser dans une dissolution de
15 gr. borax,
200 gr. eau distillée chaude, refroidir avec
400 gr. eau froide,
à froid :
20 gr. acétate de chrome à 16° B.,
50 gr. eau de léiogomme ou d'adragante
mettre à 1000 gr. avec de l'eau distillée.

Blanc.

700 gr. épaississant british gum,
250 gr. bisulfite de soude à 38°,
50 gr. soude caustique à 38°,
1000 gr.

Les autres couleurs s'obtiennent en ajoutant à ce blanc :

du *bleu pur diamine* (Cassella) pour le *bleu ;*
du *jaune coton* (Baumwollgelb, B. A. S. F.) pour le *paille ;*
de la *géranine G* (Bayer) pour le *rose ;*
du *jaune de chrome* et de l'alumine pour le *jaune ;*
de la laque *rouge de paranitraniline* à l'alumine pour le *rouge*.

Sur les échantillons ci-joints, les couleurs non rongeantes, sont composées de graine, alizarine et campêche.

On peut encore ronger ce mode, avant le vaporisage, avec des couleurs au tannin additionnées de bisulfite de soude neutralisé par l'ammoniaque, de même avec les couleurs enlevages aux chlorates et aux prussiates. Ce dernier procédé s'applique particulièrement au blanc, au *rouge paranitraniline*, au *rose à l'éosine* et au *jaune de chrome*.

Le blanc est au *sulfite* sur l'échantillon dont la feuille est enluminée de rouge, il est au *chlorate* et *prussiate* sur celui qui contient du rose.

Rapport sur le travail précédent,
par M. E. **BOURCART.**

Fond mode à la dinitrosorésorcine.

Ce procédé est une extension de celui que ce même auteur a déposé à la Société industrielle de Mulhouse, dans son pli cacheté du 23 juillet 1887.

Il y remplace par du borax, l'ammoniaque que l'on croyait indispensable, et indique en même temps différents enlevages nouveaux qui offrent un grand choix de colorants.

Ces enlevages sont en partie basés sur l'emploi des sulfites et bisulfites alcalins, déjà mentionnés dans le pli du 23 juillet 1887. Le présent pli spécifie les colorants avec lesquels on peut obtenir des enlevages multicolores sur le fond mode et démontre que l'on peut se servir avec les sulfites :

1° De colorants substantifs ;
2° Pigments insolubles se fixant à l'albumine ;
3° De colorants bisulfités tirant sur mordants ;
4° De colorants basiques au tannin.

M. Binder a aussi essayé, avec succès, l'enlevage de ce fond mode avec le rongeant au chlorate-prussiate tant pour blanc que pour enluminé.

J'ai répété ces essais et je propose la publication de ce pli intéressant au Bulletin, suivi du présent rapport.

PARANITRO-O-ANISIDINE (Préparation de la nitrosamine de la) et ses propriétés, par M. Ch. **DZIEWONSKI** (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1909).

Rapport de MM. CAMILLE FAVRE et MARTIN BATTEGAY.

Pli Dziewonski du 11 juillet 1907.

Le but d'éviter la préparation du tissu en naphtolate de soude pour produire des rouges azoïques, sur fibre, a déjà suggéré de nombreux travaux qui ont été publiés dans notre Bulletin.

Dans le travail présent, soumis à notre examen, les auteurs donnent une nouvelle solution du problème :

Ils emploient la nitrosamine de la paranitro-orthoanisidine.

Les différents plis traitent très en détail :

1° De la préparation de cette nitrosamine et de ses propriétés ;

2° Des différentes applications avec le β-naphtol :

a) sur tissu blanc,
b) comme réserve sous noir d'aniline et brun paramine,
c) comme enlevage sur fond indigo.

Les données de cette étude sont bien exactes et la répétition des essais nous a donné pleine satisfaction (1).

Nous vous proposons, en conséquence, la publication, dans le Bulletin, de l'ensemble du travail, sous la forme résumée que nous joignons au présent rapport.

Préparation de la nitrosamine de la paranitro-orthoanisidine et ses propriétés.

La B. A. S. F. (2) produit du rouge de paranitraniline sans préparer le tissu en β-napthol, en imprimant une couleur alcaline contenant le β-naptol et la nitrosamine de la paranitraniline. On sèche, après l'impression et passe l'étoffe imprimée, par un bain d'acide faible ou d'acétate d'alumine.

C. Favre (3) a modifié récemment l'application de cette nitrosamine pour pouvoir y associer l'impression de couleurs au soufre. Le rouge est développé par la décomposition de l'oxalate d'ammonium dans la vapeur.

J'ai trouvé qu'on peut obtenir un rouge bien plus vif et bleuâtre en substituant la nitrosamine de la paranitro-orthoanisidine à celle de la paranitraniline. Cette

(1) Voir les échantillons que nous avons déposés aux archives de la Société.

(2) D. R. P. 81791.

(3) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, mars 1906.

nouvelle nitrosamine se prépare de la façon suivante :
On dissout :

2.530 gr. paranitro-ortho-anisidine dans
5.000 gr. eau bouillante et
6.000 gr. acide chlorhydrique 19°: on y ajoute
7.000 gr. eau de glace et rapidement
1.125 gr. nitrite de soude dissous dans une petite quantité d'eau.

On laisse reposer la solution 2 à 3 heures, et on la verse dans 16 litres de soude caustique 22° B., peu à peu, en remuant la masse. Le précipité est filtré et pressé pour obtenir une pâte de 8.500 grammes de rendement.

La nitrosamine se précipite sous forme d'une masse verte, volumineuse, microcristalline. La pâte se conserve plusieurs jours sans se décomposer, surtout en présence de la petite quantité de soude caustique restée dans la masse. Pour purifier la nitrosamine, on la cristallise de l'eau chaude ou de l'eau salée. Elle est facilement soluble dans l'eau et ne copule pas avec les phénols en présence d'alcali. Elle ressemble beaucoup à la nitrosamine de Schraube et Schmidt, et on peut donc la considérer, d'après Bamberger, comme « nitrosamine » et, d'après Hantzsch, comme « antidiazotate ».

Application de la nitrosamine de la paranitro-ortho-anisidine sur tissu blanc.

N° 1749, MM. Ch. Dziewonski et W. Pluzanski, 11 juillet 1907.
N° 1752, MM. Ch. Dziewonski et E. Kopec, 16 juillet 1907.

La nitrosamine de la paranitro-ortho-anisidine s'applique comme le dérivé de la paranitraniline. Pour augmenter la stabilité de la couleur d'impression, nous avons fait des essais comparatifs, avec addition d'oxyde de zinc, d'hydrate d'alumine et d'aluminate de soude. Ces additions doivent empêcher l'action des acides de l'air. Nous avons obtenu d'excellents résultats avec l'aluminate de soude, qui offre l'avantage d'avoir une couleur qui ne contient plus de parties insolubles et qui se conserve bien, tout en rendant avec la même intensité sur tissu ordinaire et mercerisé. Par l'alumine, le rouge devient moins bleu et plus vif.

La composition de la couleur est comme suit :

30 gr. β-naphtol sont dissous à chaud dans
25 gr. soude caustique 40° B.
35 gr. sulforicinate de soude 50 p. 100
75 gr. aluminate de soude 10° B. (1),
50 gr. eau chaude; on mélange avec
75 gr. pâte de nitrosamine (v. plus haut) délayé avec
260 gr. eau tiède.

10 gr. acétate de soude,
460 gr. eau d'adragante $^{8}/_{10}$ neutralisée.

On imprime sur tissu blanc, sèche et laisse reposer quelques heures à l'air. On finit par un passage à 60-65° dans un bain d'acide sulfurique (20 gr. par litre), rince et savonne à 65°. Un bain d'eau bouillante peut remplacer l'acide. On peut associer à ce rouge des colorants à cuve.

Application de la nitrosamine de la paranitro-ortho-anisidine comme réserve sous noir d'aniline.

N° 1763, M. Ch. Dziewonski, 26 août 1907.
N° 1770, MM. Ch. Dziewonski et J. Stephan, 7 octobre 1907.
N° 1831, M. Ch. Dziewonski, 14 avril 1908.

On imprime sur tissu blanc la couleur suivante :

20 gr. β-naphtol sont dissous à chaud dans
15 gr. soude caustique 40° B.
30 gr. sulforicinate de soude 50 p. 100
60 gr. aluminate de soude 10° B.
50 gr. eau chaude, puis on y mélange

75 gr. pâte de nitrosamine (v. plus haut),
200 gr. eau tiède,
150 gr. acétate de soude,
400 gr. eau d'adragante $^{8}/_{10}$ neutralisée.

La couleur imprimée se développe après 6 à 12 heures, en mettant les pièces à en un droit où il y a une température de 30 à 40°. Puis on surimprime le noir d'aniline. Nous citerons comme exemple le noir suivant :

(1) *Aluminate de soude* 10°
21 gr. hydrate d'alumine,
49 gr. soude caustique 10°,
mettre à 10°.

Hydrate d'alumine
31 gr. sulfate d'alumine,
60 gr. eau,
12 gr. sel de soude,
60 gr. eau, filtrer et mettre à 39°.

710 gr. eau d'adragante $^{8}/_{10}$.
45 gr. chlorate de soude,
45 gr. eau,

48 gr. ferrocyanure de potassium,
152 gr. eau,

120 gr. huile d'aniline,
120 gr. acide chlorhydrique 19° B.

1240 gr.

On vaporise au Mather-Platt pour développer le noir et finir la marchandise en la passant dans un bain de 20 grammes de bichromate de soude par litre ; on la rince et savonne à 65°.

Enlevage rouge sur fond indigo.

La nitrosamine de la paranitro-ortho-anisidine permet de résoudre avec une grande simplicité le problème important de l'article enlevage rouge sur indigo. La couleur contenant la nouvelle nitrosamine et le β-naphtol s'imprime facilement avec le chromate de soude. Elle fournit même un rouge plus parfait sur tissu blanc. Il est assez curieux de constater l'effet favorable des oxydes métalliques, du Zn, de l'Al et du Cr, sur la formation du rouge de la paranitro-ortho-anisidine. On obtient — à part l'effet de couleurs stables — des nuances plus vives et plus résistantes au savon que celles qu'on obtient avec une couleur ne contenant que la nitrosamine et le β-naphtol.

La couleur d'impression contient juste la quantité nécessaire en soude caustique pour neutraliser le bichromate de soude et pour éviter la copulation avec le β-naphtol. On prépare le tissu avec une solution de 20 grammes d'acide borique par litre ou 30 grammes d'acétate d'ammonium. Après l'impression de la couleur suivante :

15 gr. β-naphtol dissous à 80-100° dans
70 gr. aluminate de soude 10° B.
10 gr. soude caustique 22° B., mélanger avec

70 gr. pâte de nitrosamine (v. plus haut),
160 gr. eau froide
200 gr. eau d'adragante $^{8}/_{10}$ neutralisée,

180 gr. sol. $Na_2\ Cr_2\ O_7$ $^{1}/_{1}$,
68 gr. soude caustique 40° B.
10 gr. acétade de soude,

217 gr. eau d'adragante $^{8}/_{10}$,

1000 gr.

On sèche et *passe 2 à 6 minutes au Mather-Platt.* Puis on traite à 75° en acide oxalique sulfurique. Il suffit de laver à l'eau froide pour obtenir un rouge vif et nourri.

La production d'effets blancs à côté de l'enlevage rouge n'offre aucune difficulté.

PARANITRO ORTHO-ANISIDINE NITROSAMINE (De la) son application sur tissu blanc sans préparation et comme rongeant rouge au chromate sur indigo sans préparation, par M. **Ed. BOURCART**. (Pli cacheté du 2 janvier 1908.) (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1909.)

On prépare cette nitrosamine en précipitant, une solution, refroidie au-dessous de 0°, de paranitro-ortho-anisidine diazotée à 10 p. 100, dans une quantité de soude caustique de 20-38° B., également refroidie, suffisante pour neutraliser l'acide de la solution diazo et, en plus, pour former le sel de soude de la nitrosamine. On précipite complètement le produit de la réaction avec un peu de sel marin et on filtre. Le produit est une pâte vert jaunâtre qu'on porte au poids de la solution diazo employée.

Il semble que ce produit n'a jamais été essayé jusqu'à présent; du moins, on ne le trouve pas mentionné, dans les brevets de nitrosamine de la Badische Anilin- und Soda-Fabrik.

Cette nitrosamine, obtenue avec la paranitro-ortho-anisidine, se prête mieux, pour l'impression et pour le foulardage des tissus non préparés au naphtolate, que le produit obtenu avec la paranitraniline (nitrosamine de la Badische qui se trouve dans le commerce), parce qu'il copule plus facilement avec le β-naphtol et qu'il donne de suite un rouge vif sans passer par l'orange.

Le procédé d'application de la nitrosamine breveté par la Badische, qui consiste à la mélanger avec du β-naphtol, de l'huile pour rouge et des sels d'ammoniaque ou de l'alumine, n'est pas pratique pour la nitrosamine de la paranitro-ortho-anisidine, parce que le colorant azoïque se précipite immédiatement dans la couleur d'impression. D'autre part, la Badische développe le colorant en exposant les pièces imprimées, pendant un certain temps, à l'action d'acide carbonique ou de vapeur d'acide acétique, qui neutralisent l'excès de soude caustique. Ce procédé ne semble pas non plus avoir trouvé un emploi pratique ; du reste, la Badische, dans son nouvel album d'applications de ses produits, ne recommande ni l'un ni l'autre de ces procédés.

La propriété de copuler très facilement permet une application facile de la nitrosamine obtenue par la paranitro-ortho-anisidine. Mélangée avec l'huile pour rouge, le naphtol et un excès de soude caustique, puis imprimée sur tissu coton blanc, le rouge se développe déjà partiellement, en raison de l'absorption de l'excès de soude caustique par le coton. Mais cette propriété du coton n'est pas suffisante pour rendre le procédé pratique. Il faut avoir recours à d'autres moyens d'absorption de la soude caustique plus complets et qui n'agissent pas immédiatement dans la couleur d'impression, mais seulement après l'impression sur le tissu. L'huile de ricin est un de ces produits. Dans la soude caustique très étendue, comme elle l'est dans la couleur d'impression, l'huile de ricin ne se saponifie presque pas à froid. Si l'on imprime cette couleur et qu'on sèche, le mélange se concentre et la soude caustique agira rapidement sur l'huile en formant un savon qui n'empêche plus la formation du colorant. Il y a beaucoup de substances qui sont dans le même cas que l'huile de ricin, entre autres l'éthylsulfate de potasse, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, la chlorhydrine, l'acétanilide, l'hyposulfite de soude, etc. Les couleurs d'impression de nitrosamine, additionnées de ces substances, donnent des couleurs qui se conservent quelques jours sans altération notable et qui, imprimées, séchées et laissées reposer pendant quelques heures, suivant l'excès de soude caustique qu'elles contiennent, donnent des colorants parfaitement développés et fixés. La nitrosamine de la paranitraniline, employée dans les mêmes conditions, demande plusieurs jours pour le développement complet du colorant.

L'échantillon imprimé ci-joint (1) a été obtenu de la manière suivante :

85	nitrosamine de paranitro-ortho-anisidine pâte 10 p. 100
25	soude caustique 38° B.,
20	ricinate de soude 40 p. 100,
10	β-naphtol,
700	épaississant adragante 6 p. 100,
100	tétrachlorure de carbone,
1000	

Imprimer, sécher, laisser reposer 6 à 12 heures, laver et savonner.

Le vaporisage brunit la nuance et la rend inemployable.

Après ces résultats, l'idée devait surgir de produire, par ce procédé, les enlevages rouges sur indigo au chromate, enlevages qui offriraient moins de danger d'attaque pour le coton que le procédé connu ou la couleur acide qui contient le diazo-chlorure et le bichromate. Ce procédé offrirait aussi l'avantage d'obtenir facilement des blancs à côté du rouge. En effet, il suffit de substituer dans la recette ci-dessus environ 200 parties de l'épaississant par du chromate de soude neutre, d'imprimer sur tissu teint en indigo, sécher, vaporiser 1 à 2 minutes et de passer en acide sulfurique-oxalique à chaud, puis rincer, pour obtenir un bel enlevage rouge, comme le montre l'échantillon ci-joint (2). Ici le produit brun formé par le vaporisage est détruit en même temps que l'indigo.

Ce travail a été fait par M. Edmond Bourcart.

Rapport sur le travail précédent,
par M. **CAMILLE FAVRE.**

MESSIEURS,

Vous avez bien voulu me charger de l'examen d'un pli de M. Edmond Bourcart, traitant de l'application de la nitrosamine de la paranitro-ortho-anisidine sur tissu blanc, sans préparation, et application de ce procédé comme rongeant sur indigo.

La méthode de M. Bourcart est semblable à celle de M. Dziewonski (plis nos 1748, 1749, 1752, 1763, 1770 et 1831); il ajoute à la couleur d'impression, pour empêcher sa décomposition trop rapide, des corps comme le tétrachlorure de carbone, l'huile de ricin, le chloroforme, au lieu de l'aluminate de soude, préconisé par M. Dziewonski. L'une et l'autre méthode donnent d'excellents résultats; le rouge est beau.

Je vous propose, par conséquent, Messieurs, de publier le pli de M. Bourcart au Bulletin, suivi du présent rapport.

(1) Cet échantillon se trouve dans les archives de la Société.

(2) Déposé aux archives.

L'ENSEIGNEMENT PRATIQUE EN GÉNÉRAL ET EN PARTICULIER CELUI DE LA CHIMIE

Nos lecteurs de la première heure se rappellent comment cette question, de si haut intérêt, a été traitée, dans cette Revue, par notre éminent collaborateur M. le professeur Haller et notre directeur M. Léon Lefèvre (voir R. G. M. C., 1897, *p.* 59, 83, 98 : 1898, *p.* 193, 257, 422). *Malgré le temps écoulé, le problème de l'enseignement pratique ne peut être considéré comme résolu ; aussi croyons-nous intéressant de reproduire in-extenso le remarquable discours, prononcé par M. le professeur Meldola, à l'occasion de l'assemblée annuelle de* 1909 *de la* Society of Chemical Industry, *dont il est le président. Dans ce discours, on trouvera des idées originales et des aperçus très intéressants, dont on pourra tirer un utile parti.*

ÉDUCATION ET RECHERCHE EN CHIMIE APPLIQUÉE

Par M. le professeur R. MELDOLA (F. R. S.

Par privilège, le président de la Société d'Industrie chimique peut exposer aux membres de la Société un sujet de son choix ; et, lorsque ce président exerce ou a exercé son activité dans une branche particulière de l'industrie, il est naturel de s'attendre à ce qu'il parle de la branche industrielle dont il est le représentant. Mais, dans notre Société, une coutume veut que la présidence soit confiée indistinctement à des hommes s'occupant de la partie industrielle de la chimie, ou à d'autres représentant son côté purement scientifique et académique. Si, à ce propos, j'ose avancer que cette coutume est sage, ce n'est pas pour des raisons personnelles, mais parce que, le fait, qu'elle est admise par notre Société, proclame un principe qui fut une des préoccupations de ma vie : l'intime relation de la Science et de l'Industrie.

Je ne discuterai pas ce qui m'a valu l'honneur d'être appelé aux fonctions que j'occupe ici.

J'ai pu montrer quelque expérience dans l'industrie manufacturière ; mais, pendant un quart de siècle, j'ai assumé la responsabilité de former les étudiants qui sont entrés au collège technique de Finsbury, dans le but probable de devenir des chimistes industriels, et par suite, suivant l'exemple de mes prédécesseurs, j'ai choisi comme sujet de mon « adresse » celui que mes dernières occupations m'ont rendu familier : Le côté enseignement dans l'industrie chimique.

Il peut être utile d'indiquer, en commençant, quelques-unes des raisons qui poussent notre Société à se faire entendre actuellement du monde pédagogique. Nous avons déjà fait quelques incursions dans ce domaine. Le sujet a été traité occasionnellement par des présidents de sections ; et en 1899, le président de la Société, le docteur Beilby, publia un mémoire d'importance considérable sur les « Rapports de la Société avec l'art de l'ingénieur-chimiste et la recherche industrielle », mémoire d'autant plus notable qu'il venait d'un technicien s'étant personnellement intéressé au côté pédagogique de la question. Dix ans se sont écoulés depuis ce mémoire, et maintenant la question de l'instruction des chimistes industriels s'élève de nouveau. Le sujet n'est pas nouveau ; il a sommeillé pendant quelques années, mais ce n'est que récemment qu'il a pris sa forme définitive : « Nos Universités doivent-elles développer leurs écoles de chimie appliquée ? »

Ce sujet a soulevé d'intéressantes discussions dans tout le pays, particulièrement sous les auspices de nos sections de Birmingham, Manchester et Liverpool. Je puis ajouter aussi que la question a dû être envisagée à propos du projet d'Université de Bristol. Le sujet, en vérité, est dans l'air, et notre Société semble qualifiée comme la meilleure organisation susceptible de donner une vue générale des opinions qui se manifestent de toutes parts.

Un fait prouve jusqu'à quel point la question a touché les universités : Il y a six ans, je fus appelé à en parler à Oxford, dans une conférence sur les « Relations entre la recherche scientifique et l'Industrie chimique » (1). Il me paraît évident que nous ne pouvons pas refuser de voir ces signes des temps. Si l'on peut faire quelques critiques aux premiers essais faits pour résoudre le problème, c'est qu'ils se sont révélés jusqu'ici comme l'expression de vues personnelles d'industriels ou de professeurs : il n'y a pas eu d'entente, et aucun résultat pratique n'a été atteint. Une fois cependant, industriels et professeurs se sont rencontrés, et si les discussions récentes n'ont pas conduit à l'élaboration d'un projet bien cohérent, elles n'ont pas manqué cependant d'éclaircir la situation, en permettant aux parties intéressées d'éclaircir le problème et les points d'accord ou de désaccord qu'il peut y avoir entre elles. La question universitaire semble avoir été posée à Birmingham, en 1907, par Sir Oliver Lodge et, d'autre part, par une publication du professeur Kipping, l'année dernière, à la Section chimique de l'Association britannique à Dublin, qui est, pour une large part, cause des discussions qui se sont renouvelées en province. Je vous rappelle également, qu'en février dernier, le docteur Beilby s'est occupé du sujet, au point de vue des écoles techniques, dans sa communication à l'Association des Instituts techniques (2). Notre ancien président, M. William-H. Nichols, a fait également part de ses observations et de ses idées, sur les chimistes formés dans les écoles spéciales, observations qui, bien que s'appliquant spécialement à l'état de choses existant en Amérique, peuvent être lues avec profit par ceux de nos membres habitant ce côté-ci de l'Atlantique.

La Société d'industrie chimique et l'éducation technique.

Parmi les nombreuses raisons qu'on peut mettre en avant, lorsque l'on prétend que la préparation des chimistes industriels, est une des questions les plus pressantes qui se posent devant le pays, tant au point de vue industriel qu'au point de vue pédagogique, je crois devoir placer, en première ligne, l'état comparatif des industriels chimiques, d'une part, des autres branches de la science appliquée, d'autre part, et, en particulier, des industries mécaniques.

On me concédera, je crois, qu'en ce qui concerne cette dernière action de l'enseignement technique, les industriels ont montré plus de cohérence et de solidarité, ont fait preuve d'un intérêt bien plus vif que les représentants de l'industrie chimique.

(1) *Nature* du 27 août 1903.
(2) Voir *Nature*, 4 mars 1909.

Nous connaissons, il est vrai, de notables exceptions dans notre industrie, et il est peut-être bon de mentionner, à ce propos, l'activité du docteur Beilby, à Glasgow, et de M. Levinstein, à Manchester. On peut regarder également, comme contribution à notre œuvre, en ce qui concerne l'enseignement, le rapport suggestif de M. Oscar Guttmann sur le chimiste industriel considéré comme ingénieur, rapport lu devant notre section de Londres en 1907.

Mais ce sont là des cas exceptionnels, et l'on ne peut vraiment pas dire que nos industriels aient fait, pour organiser l'enseignement technique, quelque chose de comparable à ce qu'ont fait les ingénieurs.

L'effet pratique de cette négligence est que le terme éducation technique en Grande-Bretagne, est devenu synonyme de préparation au métier d'ingénieur civil, d'ingénieur mécanicien, d'ingénieur électricien et que, sur les comités et le personnel chargés de diriger les établissements nouveaux qui s'occupent de cette éducation, l'influence des ingénieurs est devenue prépondérante. Au point de vue de la prospérité de l'industrie mécanique dans notre pays, il y a lieu, sans aucun doute, de s'en féliciter ; et je ne puis m'empêcher de penser que l'industrie chimique aurait aussi bien reçu un élan sérieux si nos industriels, en ce qui les concerne, avaient fait preuve d'une activité semblable à l'égard de l'enseignement qui se rapporte à leur genre de travail. Quoi qu'il en soit, notre Société est par excellence le tribunal auquel on doit soumettre la question de l'instruction des chimistes techniciens à l'heure actuelle.

Je puis vous rappeler, d'ailleurs, à ce propos que nous formons la seule organisation de ce pays à laquelle il ait été donné de se faire entendre directement lors de l'établissement du programme d'enseignement du Collège impérial de science et de technologie, car un de ses représentants a été désigné pour faire partie du corps dirigeant de cette institution (1).

Une autre raison, pour attirer l'attention sur les relations de notre Société et de l'enseignement, est que le manque d'intérêt dont les industriels ont fait preuve à l'égard du côté pédagogique en matière de chimie appliquée, s'est tourné à leur détriment. Peut-être puis-je me dire en mesure de représenter, à la fois, les deux parties et je sais, par expérience, que si les professeurs, délaissés rigoureusement par les industriels, ont tendance à devenir trop simplement des érudits, les industriels, de leur côté, se séparant nettement du côté théorique, académique de la chimie, mènent leurs industries avec des vues trop étroites.

Par conséquent, un rapprochement, bien qu'incomplet comme celui qui a eu lieu l'an passé, à la faveur des discussions de la Section, me paraît présenter de l'intérêt, à la fois pour les professeurs et pour les techniciens, et c'est une œuvre de notre Société qui mériterait d'être encouragée.

En fait, il apparaît comme digne de remarque, quand on examine impartialement l'histoire de l'instruction moderne scientifique et technique dans notre pays, que la voix de l'industrie chimique ne s'est jamais fait entendre aussi nettement. Il faut se rappeler que la renaissance moderne de ce qu'on appelle l'instruction technique, qui prit sa forme pratique il y a plus d'un quart de siècle, avait pour mobile l'éducation scientifique de ceux qui devaient se lancer dans l'industrie manufacturière ou la construction. On considérait que c'était un besoin criant de l'époque, non seulement à cause de ce que l'on faisait à l'étranger dans ce sens, mais parce qu'on pensait fort justement que le vieil enseignement scientifique des universités, était trop académique et peu propre à former des techniciens de quelque valeur.

Les colléges techniques, écoles, polyteknikums, qui naquirent de ce mouvement, eurent pour but d'apporter ce qui manquait à notre mécanisme d'instruction, et s'ils ont pu accomplir leur mission, à quelque degré de réussite qu'ils aient atteint, le résultat est dû, en grande partie, sinon entièrement, à ce principe reconnu surtout en Amérique et sur le continent, qu'il faut la coopération des professeurs et des représentants de l'industrie. Ces nouvelles institutions ont-elles eu quelque influence sur l'industrie chimique anglaise ? C'est un point que j'ai traité avec quelque détail dans ma communication à la « Société chimique » il y a deux ans.

C'est une question qui touche, au premier chef, les industriels de la chimie, et il n'est que très naturel que nous, qui vouons notre existence à cette œuvre, nous désirions qu'ils se prononcent d'une façon bien nette. Parlant ici comme représentant des éducateurs, je puis dire que cela est, pour nous, d'une extrême importance.

Nous faisons de notre mieux, suivant nos lumières, suivant les moyens dont nous disposons pour bien placer, dans les mains de ceux sur lesquels il repose, l'avenir de l'industrie chimique dans ce pays.

L'expérience a été faite dans divers centres, pendant un quart de siècle environ. Mais est-ce qu'un résultat sérieux a couronné nos efforts ? Est-ce que nos industries chimiques montrent la preuve d'un développement, résultant de cet essai moderne d'éducation technique ? Si l'expérience a échoué, est-ce la faute du système ? des professeurs ? ou des industriels ? Autant de questions qu'il est bon de soulever devant cette Société. Et, bien que je ne puisse me flatter que les considérations que je vais développer devant vous, conduisent à une réponse nette et immédiate, je puis cependant essayer de déblayer le terrain, en vue d'une meilleure entente entre les parties intéressées.

C'est d'autant plus nécessaire maintenant que, ainsi qu'on l'a déjà dit, toutes les discussions récentes se sont concentrées sur les Universités, et que les établissements que je représente : écoles techniques et colléges ont été oubliés dans l'affaire. Est-ce à dire que nous nous acquittions si bien de nos fonctions, que nous soyons hors de cause ? ou est-ce que nous remplissons si mal notre rôle, qu'on nous élimine de la discussion comme quantité négligeable ? ou, encore, est-ce qu'on pense que les Universités peuvent faire quelque chose, pour l'industrie chimique, alors que le mouvement en faveur de l'instruction technique n'a pu prouver, jusqu'ici, que leur incompétence ?

Autant de questions auxquelles devraient répondre les industriels.

Peu importe que l'on soit d'accord ou non pour l'instant ; une chose est certaine en tout cas, c'est que, sans aucun doute, une crise est proche, qui touchera, à la fois, les professeurs et les techniciens, et plus tôt on s'entendra, mieux cela vaudra pour le bien de la nation. Je crois nécessaire, d'ailleurs, de vous rappeler, entre autres choses, que le nouveau « Patent Act », à la faveur duquel de grandes fabriques doivent être établies dans notre pays par des industriels étrangers, ne peut qu'avoir une très grande influence sur nos usines à nous et, par suite, indirectement, sur nos institutions enseignantes.

1 *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. I, n° 2, p. 102. L'article constituait le sujet de la communication à l'assemblée de Baltimore de l'American chemical Society, en décembre dernier.

Exposé de la situation par les professeurs et les industriels.

L'expression isolée, d'opinions personnelles, ou l'échange de vues, entre industriels et professeurs, n'ont eu pour résultat jusqu'ici que d'augmenter le désaccord.

En égard au besoin urgent, d'établir un programme en vue de la préparation des chimistes techniciens, on ne peut que déplorer ce résultat. Il m'a été impossible malheureusement de prendre part aux discussions récentes, mais par ce que j'ai appris, pendant une longue période d'études et par un examen de plusieurs années, des points de litige, je suis absolument convaincu qu'une des raisons principales qui ont empêché les parties en présence de s'entendre, est un manque de discernement, qui a également rendu moins fécondes les discussions qui nous concernent, si on les compare à celles qui eurent lieu, à propos d'autres branches de la science appliquée.

Les « adversaires » n'ont pas fait un effort suffisant pour se comprendre les uns les autres.

D'un côté, les discussions ont été trop générales pour avoir une valeur pratique, et, d'autre part, elles ont été trop étroites, pour embrasser la vaste question du programme d'instruction.

En fait de résultat, on a beaucoup parlé, ce qui est loin du but qu'on s'est proposé, et ce n'est que par hasard, pour ainsi dire, que nous avons eu quelques contributions qui atteignent le cœur de la question.

J'avoue que le problème est un des plus difficiles qui aient été présentés au corps enseignant, depuis la fondation de l'enseignement technique : il n'en est donc que plus nécessaire de bien discerner de quoi il s'agit et de bien se comprendre.

Je suis bien persuadé que dans beaucoup de cas, où l'on a discuté l'éducation des chimistes techniques ou industriels, sans s'en douter, les parties adverses ont parlé de gens absolument différents. Je suis également certain que si, au début, on avait donné à la discussion des bases précises, et si l'on était parti de ces bases bien établies, qui sont réellement la clef de l'affaire, beaucoup de divergences auraient disparu.

Beaucoup de ces divergences et de ces idées en conflit, ne sont pas incompatibles.

Le manque d'accord est plus apparent que réel. Si les uns et les autres avaient défini de quels « chimistes techniques » ils parlaient, si les professeurs avaient compris plus nettement, quelle variété incroyable de manufactures est comprise dans le terme général « industrie chimique » ; si les industriels, enfin, avaient mieux saisi l'unité des sciences fondamentales, qui sont la base de leurs fabrications, on se serait mieux entendu. De ce fait, la cause qui nous tient tant au cœur : le développement de l'industrie chimique anglaise, aurait fait un grand pas.

Je crois savoir ce que les deux parties veulent dire, bien que je ne veuille prendre position qu'avec la plus grande circonspection, et seulement en raison de la fonction que vous m'avez confiée. S'il est possible d'éclairer la situation, de telle façon, que les uns et les autres se comprennent mieux, on peut espérer quelque bien de l'affaire. En premier lieu, je veux m'attacher à donner quelques notions bien définies dont on pourra partir pour discuter.

Le terme « industrie chimique », comme nous l'entendons, comprend plus de vingt variétés de manufactures, nombre inconnu dans aucune autre branche de l'industrie.

Les principes généraux de la chimie, de la physique, de la mécanique, etc., sont, sans doute, les mêmes pour chaque variété d'industrie chimique et, quant à cela, la tâche de l'éducateur est nettement tracée.

Mais si nous entrons dans les détails, la façon d'appliquer ces principes, diffère et les divergences naissent, plus ou moins grandes, suivant la nature de l'industrie. Par suite, quand nous parlons de l'éducation d'un chimiste, il faut considérer de quelle partie de son éducation il est question. Est-ce de l'instruction générale préparatoire ? ou est-ce de ce quelque chose de plus, dont il aura besoin au cours de la préparation de sa carrière ? D'ailleurs, quelles que soient les vues que l'on ait sur l'éducation technique et l'industrie chimique, dans notre pays, on admet généralement qu'une sérieuse préparation scientifique est nécessaire.

Quoi qu'il en soit, après un quart de siècle de vaillants efforts, nous avons obtenu un petit rien en fait de résultat, mais ce petit rien est encore un progrès, sur ce qui existait, au temps où j'étais étudiant. On considérait alors qu'un chimiste industriel, pouvait acquérir son savoir, en passant directement de l'école ou du collège à l'usine, alors qu'au collège, on ignorait la science ou, ce qui était pis encore, où on ne connaissait qu'une science morne, pédagogique, sans inspiration et purement livresque.

Nous sommes donc d'accord pour admettre qu'il faut une base scientifique à notre instruction ; il reste maintenant à savoir quelle doit être la nature de cet enseignement préliminaire, et où il doit être donné ?

Ayant atteint ce point de la discussion, et passant outre aux questions d'instruction préliminaire qui ne nous concernent pas pour l'instant, croyons-nous que l'étudiant qui apprend la chimie, en vue des carrières industrielles, a besoin d'autre chose que de la connaissance des principes généraux de cette science et des sciences connexes, qu'il devra posséder parfaitement ? Quand il sera maître de ces principes, faudra-t-il y ajouter quelque chose, et que sera ce quelque chose ?

Ici se place un conflit d'opinions, dû, je crois, à un manque de discernement de part et d'autre. Quelques professeurs soutiennent que l'instruction chimique de l'étudiant, si elle est complète et si elle le met à même d'entreprendre des recherches originales, est suffisante et qu'elle nous donne la sorte d'hommes dont nous avons besoin dans nos usines. Sur ce point, je suis de l'avis des professeurs et j'estime que nos usines ont besoin de tels hommes. J'estime que le développement de la faculté de recherche, doit être une partie fondamentale de l'instruction sérieuse du chimiste, qui doit avoir quelque responsabilité dans une usine. Mais il y a une chose que beaucoup de professeurs ont oubliée : Supposons que nous formions des hommes aussi sérieusement armés, chimistes accomplis et pleins d'originalité, supposons, de plus, qu'ils fassent des découvertes de valeur : produits nouveaux, nouveaux procédés de fabrication ; seront-ils qualifiés pour faire entrer, ces découvertes, dans la pratique industrielle ? J'en doute. J'estime très risqué de mettre un capital au service d'une telle découverte. C'est ici qu'il y a lieu de bien juger les choses. Les professeurs purement théoriciens se « lavent les mains » en ce qui concerne cette partie de l'instruction de l'étudiant, ils la laissent de côté, comme n'étant pas une question d'éducation. Ils supposent qu'il n'y a pas là matière à instruction, alors que, pour nous, c'est la partie importante de la carrière du chimiste industriel.

Il est vrai que les détails, infiniment variés des méthodes de travail employées dans les vingt départements originaux de l'industrie chimique, sont tout à fait différents de la façon d'opérer de la chimie pure, en d'autres termes, la technique vraie de chaque industrie, ne peut

pas s'apprendre dans un institut chimique quelconque, excepté peut-être dans des cas spéciaux, qu'on verra plus tard.

Mais alors, en admettant que l'extrême spécialisation ne peut pas être réalisée dans un programme d'instruction pratique, on conclut forcément qu'on ne peut pas attendre, du mouvement moderne de l'instruction technique, qu'il nous donne la préparation nécessaire au travail d'usine.

Ici, je pense, s'est placée une idée fausse sur l'éducation technique dans le sujet qui nous occupe. Si les industriels s'étant imaginés que leurs travaux étaient confiés à un état-major de chimistes experts ont été désappointés, parce qu'ils n'ont pas vu se réaliser des prodiges, c'est qu'ils se sont mépris, c'est qu'ils n'ont pas estimé comme ils le devaient la complexité de leur propre industrie. En fait, plus nous regardons de près la discussion, plus il apparaît que le conflit des idées est dû à ce que l'on a en vue des classes de chimistes techniques absolument différents.

Ceux des professeurs qui ont prôné qu'il fallait faire diriger, nos usines, par des chimistes scientifiquement dressés ont battu en brèche leur propre cause, en perdant de vue l'expert technologiste, l'homme que sa connaissance de la technique rend capable de transformer une découverte nouvelle en livres, shillings et pence, — on peut même dire, tant la concurrence est vive — en fractions de penny.

C'est le point sur lequel il faut que nous arrivions à nous entendre, si nous voulons qu'un programme pratique sorte de nos conférences. L'éducation du chimiste-technologiste doit être, sans aucun doute, considérée comme aussi importante, pour l'industrie chimique, que celle du chimiste pur. Nos universitaires ont raison, comme je l'ai déjà dit, quand ils prétendent que nous avons besoin de chimistes de haute compétence dans nos exploitations, mais ceux-ci sont absolument inséparables du technologiste, de l'ingénieur-chimiste, du manufacturier, de quelque façon qu'on le nomme; ils doivent être des « frères Siamois » ; les séparer, c'est la mort pour tous deux. Si, par conséquent, le chimiste scientifique est réellement nécessaire, à l'existence du couple jumeau, comme le croient maints professeurs, ceux des industriels qui en parlent comme d'une quantité négligeable, font du tort à leur propre cause.

Si l'on examine ces différentes opinions, avec soin, on trouve que les éducateurs ont plus ou moins en vue le chimiste de recherches, et que les industriels envisagent l'ingénieur-chimiste, dans le sens le plus général du mot.

Il n'est peut-être pas possible, du moins dans notre pays, de faire une démarcation bien nette entre les deux classes, et l'on peut se demander s'il n'est pas possible d'en assembler les facultés, chez un même individu.

Ce n'est pas inconcevable, mais c'est un idéal qui ne s'applique qu'à bien peu et qu'il serait bien difficile, pour ne pas dire impossible, de réaliser, au point de vue de l'instruction. Il nous faut envisager la question bien en face. Le chimiste de recherches doit être fourni par les universités et collèges techniques, et, si ces derniers ne peuvent le former, c'est tant pis pour cette catégorie d'institutions que je représente ; et sur ce point j'ajouterai quelque chose, à ce que je disais dans mon adresse à la Société chimique il y a deux ans.

En ce qui concerne le chimiste-technicien, la question est de savoir s'il peut être formé avec nos moyens d'instruction, actuellement existants, ou si l'usine est le seul terrain propice à sa préparation. C'est un point sur lequel, avant tout, industriels et professeurs doivent s'entendre, à cause des énormes difficultés pratiques qui sont l'apanage de la question, au point de vue éducatif, et qui ne peuvent être résolues par aucun professeur de science pure qui n'a pas l'expérience pratique d'un industriel. Les discussions de nos sections de Liverpool et Birmingham, qui ont eu lieu l'automne dernier, sont particulièrement édifiantes à ce point de vue, car elles roulent sur ce point de la question de l'instruction technique.

Les besoins de l'industrie chimique.

Il est impossible d'avoir une discussion profitable relativement à la nature de l'enseignement et de l'endroit où il doit être donné, sans établir une distinction entre les deux classes d'étudiants auxquelles il s'adresse. Je crois que dans les Comtés du centre, on insiste sur la distinction, en qualifiant « chimiste technique » l'homme qui se livre à un travail de recherches relatif à une industrie, et « chimiste technologiste », celui qui dirige les opérations de l'usine ; c'est une simple question de mots, de terminaison ; et tant que nous savons de quelle catégorie d'étudiants nous parlons, il n'y a pas crainte d'établir une confusion. Le chimiste de recherches peut être défini : l'homme qui a reçu l'enseignement le plus élevé, comme chimiste scientifique, et dont l'originalité et les ressources ont été développées par des recherches systématiques prolongées.

Il n'y a donc aucune importance à ce qu'il reçoive son instruction, dans une université, ou dans une école technique, à condition que le personnel enseignant et l'installation y soient suffisants. En vérité, en vertu de leurs fonctions, dans notre pays, les universités ont l'avantage, sur les collèges techniques, pris dans leur ensemble.

Mais quand il s'agit du chimiste « technologiste », il est nécessaire de montrer plus de discernement, entre les besoins des différentes branches de l'industrie chimique, si l'on veut que professeurs et industriels arrivent à mettre en accord des vues préalablement en conflit.

Pour cette raison, je crois que les tentatives faites dans les journaux par le professeur Donnan et M. Heathcote pour introduire, un peu d'ordre, dans ce chaos doivent être considérés comme d'heureuses contributions à l'étude du sujet ; elles ont amené les discussions de Liverpool et de Birmingham l'an dernier. Vous savez d'ailleurs qu'on a déjà parlé maintes fois de la question au point de vue universitaire. Il appert de ces discussions et des réponses faites à l'enquête de la section de Birmingham, que beaucoup de ceux qui ont voulu contribuer à l'œuvre ont en vue soit le chimiste de recherches purement et simplement, soit le technologiste pur, et que d'autres semblent admettre que les deux facultés peuvent être réunies chez un même individu. Comme je l'ai déjà dit, cette dernière combinaison est pratiquement irréalisable, au point de vue des professeurs, et si dans les usines, on y insistait, on ne pourrait que paralyser les efforts du chimiste et du technologiste.

Les besoins de l'usine chimique peuvent être classés sommairement, sous les titres suivants :

1° Recherches pour la découverte de produits nouveaux ou de procédés d'obtention de matières connues, ou en vue de l'amélioration de procédés déjà connus.

2° Surveillance des opérations de l'usine, en égard à la fois aux procédés et aux produits ; nécessitant l'estimation des matières premières et des produits résultants et aussi bien, dans beaucoup de cas, l'essai des produits intermédiaires.

3° La connaissance de l'état du marché, basée sur l'offre de la matière première et la demande du produit

fabriqué, et des moyens les plus avantageux d'introduire ce dernier chez le consommateur.

Je ne prétends pas que cette classification épuise la question, mais elle suffit pour l'instant à nous assurer assez de discernement.

Le développement dépend d'une combinaison de ces trois titres. Si l'on ignore le titre 1, les chapitres 2 et 3 peuvent servir à maintenir un certain temps des industries régulières, au risque de les voir exterminer par le chapitre 1. Beaucoup de vieilles industries, dans ce pays, ont été longtemps maintenues grâce aux titres 2 et 3. On pourrait incidemment soulever la question de savoir si cet état de choses peut, vraisemblablement, durer indéfiniment. La réponse est liée à une connaissance approfondie de l'état actuel de chaque industrie — que je n'ai pas la prétention d'avoir, — mais autant qu'elle est en relation avec la question de la recherche, on pourra plus tard dire quelque chose de plus.

Le n° 1 définit la fonction du chimiste de recherches opposée aux n°s 2 et 3.

Quant à savoir si son travail doit être fait, à l'usine même ou ailleurs, c'est un point accessoire qu'on pourra discuter après, mais je désire m'associer à ceux des professeurs qui insistent sur ce fait, que ce travail est un besoin essentiel de chaque branche de l'industrie chimique.

Le n° 2 est un service complexe qui doit être partagé entre différentes personnes dont les fonctions doivent être déterminées.

Il y a des directeurs ou des gérants s'occupant de toute l'usine, il y a des chefs de services s'occupant de questions particulières, il y a des mécaniciens, des ingénieurs responsables du matériel et des machines, il y a des ouvriers, dont le devoir est d'accomplir les différents travaux de l'usine.

L'évaluation des matières premières est l'œuvre de l'analyste et peut être faite à l'usine ou en dehors. Les « works-chemists », suivant l'expression usitée en Angleterre, rentrent dans cette catégorie d'une façon ou d'une autre.

Généralement, le titre 1 n'est pas pris dans un sens exclusif: il embrasse aussi le titre n° 2.

Le chapitre 3 est l'œuvre du bureau : c'est le département commercial de l'intelligence, ou mieux, je trouve : le département commercial intelligent, et il peut être tenu par des personnes n'ayant pas les qualifications n°s 1 et 2. Je n'ose pas m'occuper de ce besoin de l'industrie : au point de vue éducatif, je suis pleinement convaincu de mon ignorance, à ce sujet.

Je sens qu'il est presque nécessaire de m'excuser pour apporter ces considérations très élémentaires devant cette Société, mais je réclame votre indulgence, parce que je profite des circonstances pour m'adresser aux professeurs, et pour mieux rendre sensible la nature du problème qui nous occupe. J'appellerai aussi votre attention sur un oubli qui sans doute aura été réparé par beaucoup de vous : c'est la situation du propriétaire ou du directeur d'usine. C'est aussi une question d'éducation, parce qu'il est bien évident, que le succès d'une usine, dépend beaucoup de son organisation et qu'une organisation doit être basée sur une pleine connaissance des besoins n°s 2 et 3.

Je ne veux pas dire, par là, une connaissance approfondie, mais une connaissance générale : et plus parfaite elle sera, et plus le propriétaire ou le directeur connaîtra les besoins mentionnés, mieux cela vaudra pour le succès de l'affaire. Il est certain que les industriels de cette génération et de celles qui l'ont précédée, n'avaient pas de facilités pour avoir une instruction scientifique, comme c'est le cas pour la génération qui vient. Il n'en est pas moins certain que la science chimique et avec elle l'industrie chimique se développent rapidement, et que l'industriel de l'avenir aura besoin d'être plus complètement imbu de l'esprit scientifique que ses prédécesseurs. Le problème de l'éducation du chimiste industriel doit embrasser l'éducation du propriétaire d'usine, car de ce qu'il sait et de sa façon de penser, dépend l'avenir de son industrie.

Et maintenant, si nous revenons au mouvement de l'éducation technique qui avait pour but le progrès de nos industries manufacturières, nous trouvons que, dans notre sujet, le courant d'idées s'est porté vers le second des besoins industriels que nous avons exposés ; il y a bien çà et là quelques notables exceptions qu'on trouve dans certaines institutions qu'il est inutile de nommer et que nous négligerons pour l'instant. Les discussions, relatives à l'instruction en chimie appliquée, ont montré, que du côté des industriels, on admettait tacitement, sinon explicitement, que le professeur devait former des chimistes technologistes. Si les industriels ont perdu de vue le chimiste de recherches, on doit les en blâmer ; si les éducateurs n'ont prôné le chimiste de recherches que pour mépriser l'hybride ingénieur-chimiste, ils doivent être blâmés aussi. Vous savez, mieux que moi, si nos industries progressent, déclinent ou stagnent, mais quel que soit l'état des affaires, supposer que nous serons sauvés par la recherche seule, sans la coopération technologique, c'est une absurdité.

Comme je l'ai établi, l'éducation du « works-chemist » n'est pas moins urgente pour l'industrie que celle du chimiste de recherches. En vérité elle est plus urgente, parce que, étant donné un étudiant ayant les aptitudes nécessaires, nous pouvons le développer dans nos établissements d'instruction : et il ne dépend que des manufactures de faire, de lui, un usage profitable alors que nous l'avons formé. Mais si l'on considère ce que nous, membres des écoles techniques, nous devons lui fournir, il y a une telle divergence d'opinion et de besoins que je sens nécessaire de répéter que nous sommes en présence d'un des problèmes les plus difficiles de l'éducation technique.

Le « works-chemist » comme je l'ai défini, et qui est bien distinct du mécanicien pur ou de l'ingénieur, doit, pour entrer dans la catégorie n° 2, être bien qualifié suivant le poste qu'il doit occuper, il pourra éventuellement s'occuper parfois de ce qui concerne le n° 1.

Il sera placé, vraisemblablement, dans une situation subalterne d'abord, avec l'espoir de s'élever. Le côté analytique de son éducation, n'offre pas de difficulté particulière, et je n'en parlerai pas davantage.

Une autre question, concernant l'éducation technique, est l'importance que devra y prendre, ce qui s'applique à l'ouvrier de l'usine.

Bien que ce soit une digression, c'est un point sur lequel les industriels, feraient bien de nous donner nettement leur avis.

Autant que je puis en juger, et je crois que la majorité partage ma façon de voir, la bien faible teinte de chimie que l'ouvrier pourrait acquérir en assistant à des cours du soir, n'aurait aucune utilité, et si son éducation doit intéresser les écoles techniques, ce n'est certainement pas au point de vue chimique. Cette question n'apparaît peut-être pas comme d'une importance considérable aux manufacturiers, mais pour les éducateurs il en est tout autrement. Elle implique une question de principe que j'ai essayé d'éclaircir pendant plusieurs années.

Le point de départ du mouvement moderne de l'enseignement technique, fut l'éducation de l'ouvrier, de l'artisan. Tout d'abord on n'en parla que pour lui. Cela

était dû à cette cause que j'ai déjà indiquée : la prépondérance de l'influence des ingénieurs. Je n'ai, en disant cela, aucune intention de dénigrement, parce que ceux qui préconisaient la nouvelle éducation, étaient d'avis qu'on augmenterait l'habileté de l'ouvrier, en lui inculquant les principes scientifiques sur lesquels son ouvrage était basé. Cela paraît être un principe plein de bon sens.

Jusqu'à quel point a-t-il eu d'heureux résultats dans la pratique? C'est une question que peuvent trancher seuls les hommes experts en la matière. Mais en ce qui me concerne, j'ai dit, mainte et mainte fois, que l'ouvrier, dans une entreprise chimique, ne saurait être comparé à l'artisan habile des ateliers de construction, et que le point de vue de l'éducation technique relatif à l'ouvrier est sans valeur pour le manufacturier chimiste. De plus l'ouvrier en produits chimiques, autant que je le connais, est intelligent, et il sait que le résultat de son travail, pourvu qu'il fasse consciencieusement son devoir, repose entièrement dans les mains de ses supérieurs. Si les industriels sont de mon avis, sur ce point, ils feraient bien de le dire sans hésiter, ils rendraient un service immense à la cause de l'enseignement technique dans ce pays.

La difficulté de satisfaire aux besoins exposés dans le second paragraphe est due à un concours de circonstances qui méritent à la fois l'attention des professeurs et des industriels.

Par le mot « works-chemist » (et je mets à part l'analyste, le mécanicien et l'ouvrier) j'entends un chimiste ayant une connaissance plus ou moins grande des principes généraux de la mécanique appliquée au matériel d'une industrie chimique.

Il ne saurait être trop chimiste, et plus il sera ingénieur, plus il sera compétent, pour exercer ses fonctions.

La première difficulté que rencontrent les éducateurs autorisés, est de savoir où l'on peut acquérir cette combinaison, de capacités diverses.

Cela revient encore à savoir le sens, la signification qu'on donne aux mots.

Mais, avant d'essayer de traiter cette partie de notre sujet, tâchons de nous entendre sur nos besoins mécaniques. Il faut que des instructeurs sachent bien qu'il n'est pas possible de fixer un type général d'apprentissage mécanique, et je ne saurais trop y insister. Il y a des industries chimiques qui ne comprennent qu'un petit nombre de réactions, et qui ne préparent que quelques produits, et pour lesquelles tout le succès dépend de la perfection du matériel. Il y en a d'autres dans lesquelles on emploie un très grand nombre de réactions très variées; et chacune d'elles, exige son matériel spécial. Dans un cas l'agencement mécanique fait tout, et dans l'autre, c'est la chimie.

Entre ces deux extrêmes, il y a place pour toute une gradation. Quand l'industrie chimique demande par conséquent des chimistes ayant une culture technique, un industriel a dans l'esprit un homme qui est avant tout un ingénieur, et un autre industriel se représente, au contraire, un homme qui est surtout un chimiste. Si l'éducation technique peut faire quelque chose en faveur de l'industrie chimique — et nous croyons qu'elle le peut — il faut bien se mettre dans l'idée que c'est là l'état de choses devant lequel se trouvent les établissements d'éducation technique. De même, il faut bien se rendre compte qu'il y a des usines organisées différemment, depuis les grandes entreprises, où la division du travail entre le chimiste et l'ingénieur est nettement marquée, jusqu'aux plus petites, et de beaucoup les plus nombreuses, où les fonctions ne sont pas divisées.

En raison de cet état de choses, en raison de cette circonstance que chaque industriel entend, par « besoins » de l'industrie, les besoins de « son » industrie propre, en raison de ce fait aussi, que le côté mécanique a été jusqu'ici plus ou moins négligé, dans l'enseignement dans notre pays, il ne faut pas s'étonner si notre système d'enseignement a été jugé incapable de traiter le problème qui lui a été proposé. C'est pourquoi il est si désirable que les industriels et les éducateurs, coopèrent à l'élaboration d'un programme, qui guidera nos professeurs et pourvoira nos usines d'hommes convenablement dressés.

Il est satisfaisant de noter, à ce propos, que plusieurs de nos membres influents ont pris part à l'élaboration du projet concernant l'examen technologique de l'Institut de Chimie.

Nature et étendue de l'Enseignement préliminaire.

Le genre d'instruction, qui convient à un étudiant, qui se prépare à la carrière de chimiste industriel, doit être envisagé, d'abord, au point de vue des écoles techniques et des collèges, parce qu'ils représentent le genre d'établissements qui, théoriquement, ont été fondés dans le but avéré de donner cette instruction.

Si quelques-uns d'entre eux, sont devenus, depuis leur fondation, des écoles où l'on se contente de nourrir les gens de science indigeste, c'est le fait d'une dégénérescence, dont les industriels devraient s'efforcer de les préserver. Afin que la situation puisse être bien comprise, par les professeurs et par les manufacturiers, je vais vous demander votre attention, pour vous exposer l'histoire du développement de l'instruction technique — et, pour être bref, je crois suffisant de vous parler des écoles techniques en général, sans faire de différence de rang, sans distinction entre le « Collège » et le « Polytechnikum ».

Autant qu'il m'en souvient, le mouvement ne fut pas bien vu d'abord par les différentes industries qu'il touchait. Dans quelques cas, on lui fit une guerre ouverte. L'hostilité venait principalement de ces industries où prévalait le système de l'apprentissage et où la possibilité de recevoir ailleurs les connaissances utiles, menaçait de tarir une source de revenus provenant de primes payées pour cet apprentissage. A cela s'ajoutait la croyance que le jeune homme, formé par le collège technique, était une non-valeur dans l'atelier ou l'usine, idée ayant survécu à la période d'enseignement scientifique purement théorique dans les Universités.

Il arriva aussi que le mouvement se produisit à un moment où l'électricité, en tant que branche de la science appliquée, avançait à grands pas et où l'on ne se préoccupait que d'avoir des électriciens. Mais, bien que les industries mécaniques, fussent les premières dont les intérêts furent attaqués, nous devons leur rendre cette justice, que leur première opposition, si elle n'est pas complètement éteinte, a presque complètement disparu, et ce sont les ingénieurs (y compris les ingénieurs-électriciens) qui ont été les premiers à y mettre bon ordre, autrement dit, qui les premiers ont compris la fonction des écoles techniques vis-à-vis de leurs industries.

Les industriels de la chimie, tout d'abord, s'intéressèrent peu ou prou au mouvement.

Je crois que la majorité d'entre eux pensait, comme les ingénieurs, qu'un étudiant sortant du collège technique était non seulement un être inutile, mais un individu dangereux qu'il ne fallait pas laisser s'égarer dans l'industrie chimique. Je ne suis pas certain que cette idée n'existe plus. Quand, par la suite, la nouvelle marche en

avant des méthodes d'éducation, commença à s'imposer à l'attention des fabricants chimistes, qui avaient été stimulés par la presse, par les professeurs, par l'exemple de l'étranger: la première chose, qui fut demandée aux écoles techniques, ce fut de fournir des « praticiens », et non des théoriciens. Dans ma jeunesse, on avait coutume de parler de la théorie et de la pratique comme de deux forces opposées, d'antithèses, et l'on pensait que seul l'homme de la pratique, pouvait réussir et que « théoricien » était synonyme de désastre. Le développement de la science chimique et de l'industrie chimique, depuis cette époque, a beaucoup fait pour détruire cet antagonisme; mais si la théorie et la pratique ne sont pas encore complètement unies dans l'esprit de nos industriels, nous sommes arrivés néanmoins à cette idée commune que l'instruction du « works-chemist » doit commencer par la connaissance complète des principes de la chimie et des sciences connexes.

Les institutions techniques, en faisant leur part de l'œuvre commune, ont, comme matière première, un jeune homme qu'on suppose avoir terminé son éducation scolaire.

Je ne m'occupe pas pour l'instant de la question des cours du soir, parce que, comme je l'ai fréquemment indiqué, cela ne peut avoir aucune influence sur le développement de l'industrie chimique, excepté, peut-être, sous certaines conditions que nous verrons plus tard.

L'étudiant, qui commence un cycle d'études systématique, d'au moins trois années, est le seul futur chimiste technologiste dont nous aurons à nous occuper.

Malgré un examen d'entrée imposé par des écoles techniques supérieures, notre « matière première » n'est pas de qualité uniforme.

Il faut compter avec les différences individuelles et l'instruction préalablement reçue. Cette dernière influence, ouvre un autre champ à la question de l'éducation, mais elle sort du cadre de cette « adresse », malgré tout l'intérêt que présente pour nos éducateurs le bagage scientifique des jeunes gens, qui entrent dans nos écoles.

Il est peut-être bon que je déclare d'abord, que l'expérience générale faite par notre personnel enseignant, conduit à cette conclusion, que, dans l'ensemble, nous préférons que les étudiants, qui entrent dans les sections chimiques de nos collèges techniques, n'aient pas reçu au préalable, à l'école, une culture scientifique. Une telle culture est, en général, trop peu profonde pour être utile; elle n'a pour effet que d'alourdir, chez nos étudiants, la faculté de conception et de les rendre moins aptes à suivre l'enseignement que ceux qui n'ont pas passé par les classes de science.

J'ai peur que cela équivaille à dire que la façon dont on enseigne les sciences, dans les écoles, est défectueuse. A notre point de vue, c'est certain, et si j'appelle votre attention, sur cette opinion, qui est celle du corps enseignant de nos écoles et colleges techniques, je crois bon d'ajouter que ce n'est pas le principe, mais la méthode, que nous attaquons.

Il n'y a pas de raison pour que la science qu'on enseigne à l'école, ne soit enseignée d'une façon telle qu'elle constitue une préparation de réelle valeur à notre enseignement.

Cette question de l'enseignement de la jeunesse est un sujet bien usé, mais je suis heureux que la circonstance se présente d'en parler, pour déclarer que les quelques progrès qui ont pu être faits dans ce sens, durant ces dernières années, sont dus en grande partie à la campagne menée, par mon collègue, M. le professeur H. E. Armstrong. Plus que tout autre, il s'est efforcé de répandre cette idée que l'enseignement scientifique consiste à exercer, une faculté de l'esprit, et non pas à surcharger la mémoire d'un ramassis de renseignements sans suite.

Mais, en dépit des efforts de ceux qui veulent réformer l'enseignement de la science à l'école, si l'on en juge, par les résultats qu'on présente aux écoles techniques, on voit qu'il y a une large marge de progrès; et les circonstances présentes me semblent favorables pour mettre l'état des choses, sous les yeux des industriels.

Si nous désirons voir nos usines dirigées par des chimistes faits pour nous, il est évident que plus haut sera situé le niveau auquel le collège technique pourra commencer son œuvre, plus capable sera le chimiste qu'il nous donnera.

Les professeurs des dits collèges sont mieux placés que personne pour se rendre compte des défauts de l'enseignement scientifique scolaire. Ce sont eux, en effet, qui d'année en année jugent les « produits » de cet enseignement; ce sont eux qui doivent combler le vide, entre la période scolaire et l'entrée dans l'industrie, par un enseignement durant lequel l'étudiant doit être imprégné de l'esprit scientifique comme d'une force vivante. C'est la « réalité » de la science qu'ils enseignent, en vue de son application industrielle, qui a rendu ces professeurs capables d'un service signalé, envers l'enseignement scientifique élémentaire. Ce n'est pas aller trop loin que de dire que l'amélioration de l'enseignement scientifique à tous degrés, de l'école primaire à l'Université, durant ce dernier quart de siècle, est dû à la réaction de la science appliquée sur la science pure en matière d'enseignement. Le désir de réforme est venu de ceux qui, en vertu de leur connaissance des besoins pratiques du technologiste, se sont trouvés en face de l'insuffisance indiscutable de la vieille méthode mnémonique et didactique qui avait si longtemps prévalu dans notre pays. Si pour notre industrie, les besoins de la technologie chimique exigent une réforme consécutive de l'enseignement scientifique primaire, les industriels feront bien, pour la cause même de l'éducation, d'élever la voix à ce propos.

La conclusion pratique de cet état de choses est qu'au collège technique, nous devons commencer l'éducation par le commencement.

En traitant de la nature de l'enseignement, nous avons à considérer, par conséquent, des sujets d'études nécessaires et le temps que les études doivent durer.

Sur ce dernier point les opinions ne concordent pas. Lorsque j'entrai au collège technique de Finsbury, en 1885, on considérait deux années d'études comme suffisantes. On trouva bientôt que ce n'était pas assez, et le cycle fut étendu à trois ans. Je pense que certainement cette durée doit être un minimum. En ce qui concerne les sujets d'études, il suffit peut-être de se reporter aux programmes publiés où les cours sont exposés avec détails pour les différentes écoles. Mais par rapport à certaines questions de principe, concernant les curricula des écoles techniques, il semble désirable que les professeurs et les industriels se livrent à de nouvelles discussions.

En premier lieu, il est absolument nécessaire de s'entendre sur ce qui peut être fait ou ne peut pas l'être, durant ces trois années d'études; en d'autres termes, il est nécessaire de définir, d'une façon précise, la relation entre les écoles techniques et l'industrie, si l'on veut que professeurs et industriels se prêtent un mutuel appui. On peut formuler la situation comme suit: Un jeune homme frais émoulu de l'école, sans préparation scientifique, doit, dans le cours de trois années, recevoir un enseignement complet des principes fondamentaux de la chimie et des sciences connexes, qui

lui sont nécessaires pour qu'il devienne un « works-chemist » tel que je l'ai défini.

Si nous examinons ce que cela signifie, en égard au besoin de l'industrie que nous connaissons, on admettra que c'est un fameux programme.

La question est de savoir, jusqu'où les professeurs pourront l'exécuter. En vérité il y a des écoles techniques de différents degrés, mais à notre point de vue, c'est de celles qui ont organisé un programme pour les étudiants de jour, que nous devons seulement nous occuper. Maintenant, comme sujets qui, avec la chimie, doivent être considérés comme indispensables, il y a : les mathématiques, la physique (en y comprenant l'électricité), la mécanique et le dessin.

Il est nécessaire de bien faire remarquer, que nous ne voulons parler ici que des principes fondamentaux de ces sciences; l'application pratique aux industries particulières, ne peut pas être exécutée. Nous estimons, sagement je crois, que vouloir faire de la spécialisation avant d'avoir une connaissance solide des principes scientifiques, c'est commettre une erreur au point de vue pédagogique, et au point de vue industriel. Mais il faut au moins deux ans, avec un étudiant moyen, pour poser ce que nous appellerons les fondements élémentaires de ces sujets, de sorte qu'il ne reste qu'une année pour compléter son instruction. Jusqu'à quel point alors ce temps nous permet-il de former un jeune homme qui doit être plus tard autre chose qu'un technologiste. Les manufacturiers ont parfaitement le droit de récuser le qualificatif de « technique » que nous donnons comme caractéristique de nos instituts.

Le programme que j'ai énoncé, ne peut vraiment pas dans ces conditions être regardé comme autre chose qu'une éducation préparatoire.

Il ne peut pas ajouter et ne peut pas prétendre ajouter à l'instruction scientifique ce « quelque chose » de plus, qui est nécessaire au technologiste.

Il n'y a pas de temps pour la spécialisation: et il y a bien peu d'écoles techniques dans notre pays (à part les universités) où la spécialisation soit possible.

La situation est même pire en réalité. La théorie que l'enseignement technique s'adressait à l'artisan, domina si longtemps, qu'il n'y eut d'abord que fort peu d'écoles techniques où l'on fit travailler suivant un plan systématique, bien que, je suis heureux de le dire, dans ces dernières années, on ait fait quelques progrès dans ce sens. Mais si l'on doit tendre à rendre de plus en plus capables nos « works-chemists », les industriels et les parents de nos élèves doivent comprendre qu'il faut nous donner assez de temps, pour faire notre travail. Le jeune homme, qui n'a reçu qu'une demi-instruction, n'est pas un critérium pour juger ce que peut faire l'enseignement technique, ce serait injuste de juger par lui, nos collèges et écoles. C'est être imprévoyant et c'est faire du mal à la cause de l'industrie chimique, d'admettre un tel homme dans nos usines. Si j'en parle avec autant de force, c'est que j'ai pour cela de bons motifs.

Le « galvaudage », si j'ose dire, de l'éducation de nos futurs technologistes, est une des causes qui embarrassent l'œuvre des écoles techniques, et provoque l'hostilité de ceux qui s'occupent d'éducation. Ceux-ci voient naturellement, dans cette répugnance, à donner une instruction suffisante, l'attitude de la nation envers l'enseignement scientifique en général et le développement industriel en particulier.

On pourrait croire par cette déclaration de principe, que j'ai tout à fait abandonné la cause de l'éducation technique du « works-chemist »; qu'il n'y a rien de plus à faire, dans nos écoles techniques et collèges, qu'à y donner cet enseignement scientifique général qu'on aurait pu donner n'importe où; que de telles institutions n'ont rien de technique au sens qu'y attachent les industriels, et qu'il était bien inutile de faire naître ce nouveau rouage de notre machine d'éducation. Il est inutile de dire qu'au point de vue du professeur, une telle conclusion serait erronée. En premier lieu, on peut dire qu'avant l'existence du mouvement en faveur de l'instruction technique, il n'y avait que bien peu d'institutions, dans notre pays, où ce genre d'enseignement pût être donné. En vérité, on n'avait fait d'essai nulle part, sauf peut-être à l'École Royale des Mines, pour organiser quelque chose dans le but d'appliquer la science à l'industrie. A cette époque, les Universités regardaient de travers la science appliquée. Nous ramassions de ci de là ce qu'il fallait pour notre instruction : ici un cours de chimie, là une conférence de physique, et ailleurs un cours de mécanique, uniquement d'ailleurs, par la méthode de l'amphithéâtre. Chose curieuse, les mathématiques n'étaient pas enseignées comme partie constituante du système, elles constituaient un extra, au même titre que les langues vivantes. Ce fut pour coordonner l'enseignement scientifique et pour donner l'occasion de faire un enseignement complet, sur un ensemble de sujets, dans le même établissement, que des écoles techniques virent le jour. Là où ces écoles remplissent leur but, nous pouvons dire qu'on a rendu possible une sorte d'enseignement qui était impossible, avant le commencement du mouvement.

Si de telles facilités d'études, avaient été offertes de mon temps à ceux qui devaient devenir des chimistes technologistes, nous aurions moins entendu parler de l'antagonisme de la théorie et de la pratique, et je considère, comme probable, que je vous aurais adressé la parole, de ce fauteuil présidentiel, non pas comme professeur, mais comme industriel.

Non seulement le mouvement d'éducation technique nous a donné une nouvelle espèce d'école scientifique, mais, comme je l'ai dit, la réaction sur l'enseignement de la science pure et de la science appliquée a été tout bénéfice. Quant à savoir jusqu'à quel point les écoles techniques spéciales, sont capables de faire pour l'industrie chimique ce qu'elles sont supposées faire pour les autres industries, c'est une question à examiner. Mais on peut proclamer, en faveur de celles qui font bien leur service, que les chimistes qu'elles nous donnent sont bien mieux préparés pour devenir des technologistes qu'il n'était possible de l'être autrefois.

Jusqu'à un certain point, on peut et doit considérer le mouvement comme un heureux complément à nos moyens d'éducation nationale. Que les industriels admettent que l'enseignement est « technique » d'une façon ou d'une autre, c'est une affaire de définition en partie, et aussi, en partie, une question relative à l'espèce d'enseignement dont on parle.

J'ai admis que nos programmes ne sont que des préliminaires et je suis d'accord, avec les industriels, pour dire qu'un technologiste chimiste est un chimiste et doit savoir beaucoup plus encore ; et les questions qui dès lors se posent sont les suivantes :

1° L'éducation technique peut-elle se faire dans un établissement technologique et, s'il en est ainsi, où cette éducation peut-elle être faite ?

2° L'enseignement dans les écoles techniques, peut-il se rapprocher, d'une façon quelconque, des divers besoins des différentes branches de l'industrie chimique, de façon à constituer une meilleure préparation à la technologie ? En d'autres termes, nos professeurs

peuvent-ils fournir aux industriels des hommes ayant une meilleure préparation qu'autrefois ?

Ces deux questions demandent à être traitées séparément, et la dernière, que je me propose de traiter d'abord, m'oblige à considérer plus en détail le curriculum de nos écoles.

Nature de l'Enseignement scientifique dans les écoles techniques.

En traitant ce sujet, je suis persuadé que j'entre dans une atmosphère de controverse, et je ne puis ici qu'exprimer une opinion personnelle, établie sur une expérience, des deux faces de la question.

Les difficultés pratiques qu'on rencontre, en faisant un projet d'instruction, que les industriels pourraient considérer comme idéal — et c'est là en vérité notre fonction — sont de deux ordres : difficultés internes, difficultés externes. A l'extérieur, les industriels et les parents de nos élèves nous créent des difficultés, ou nous posent des conditions telles que, si nous les acceptions, ce serait saper à la base le principe de l'instruction technique moderne.

Je crois que le fameux mot « technique » est responsable de quelques unes de ces difficultés.

Un monsieur fait entrer son fils dans un de nos collèges parce qu'il est « technique » et que dans son esprit ce mot signifie que l'enseignement y est pratique et se sépare de la théorie. Le père de famille, qui disait au professeur de chimie qu'il n'avait pas besoin que son fils s'occupât d'atomes, de molécules et de noyaux benzéniques, de toutes ces vétilles ; mais qu'il désirait le voir apprendre à faire du savon, n'est pas un mythe — je l'ai constaté par moi-même peu après mon entrée en fonctions au collège de Finsbury.

Heureusement pour moi, je pus battre le père de famille en question sur son propre terrain, en lui répondant que notre école n'avait pas pu jusque-là s'occuper de la fabrication du savon et que par conséquent il nous était impossible d'admettre son fils comme élève.

J'ose espérer que ce type d'industriel n'existe plus, mais je vous ai rappelé cette histoire, parce qu'elle dépeint bien comment, certains industriels, comprirent d'abord l'enseignement technique et que c'est contre cet état d'esprit que durent lutter énergiquement les professeurs, avant qu'on pût comprendre la vraie fonction de l'enseignement technique, vis-à-vis de l'industrie.

Parlant tout d'abord de la chimie, il faut comprendre avant tout, que tant que nous nous occupons de ses principes fondamentaux, ce n'est que de la chimie, quel que soit l'avenir auquel se destine l'étudiant. Il faut de plus bien comprendre que l'enseignement convenable des principes de notre science, nécessite autant de théorie que de pratique.

Les remarques de M. Heathcote et du professeur Donnan sur ce sujet, dans leurs publications qui conduisirent aux discussions de Birmingham et Liverpool, sont, sur ce point, tout à fait précises. Il faut que la situation soit bien saisie, et le plus tôt sera le mieux. L'industriel qui s'imagine que la chimie pratique est l'apanage des écoles techniques, et que la chimie théorique ne sert qu'à conquérir des grades universitaires, se trompe singulièrement.

La base de l'enseignement, dans sa première période, est essentiellement théorique. C'est l'exposé de nos connaissances actuelles des faits, avec des essais d'explication des faits qu'on aura groupés, qui est susceptible d'amener de nouvelles découvertes. C'est la méthode suivant laquelle, comme toutes les autres, notre science a été édifiée. Les plus pratiques de nos industriels, doivent admettre que les doctrines que nous inculquons au laboratoire ou à l'amphithéâtre sont la base de la théorie scientifique. Apprendre à l'étudiant seulement des faits, ou le laisser les apprendre, c'est revenir en arrière. Un tel enseignement, bien qu'il puisse être considéré comme « technique », n'a pas de valeur réelle en tant que méthode, il serait moins utile, pour préparer à une carrière industrielle, qu'une longue étude des langues mortes.

Séparer la théorie des faits, c'est tuer l'exercice de l'imagination. Le résultat de cet enseignement d'où la vie est exclue, c'est de produire des pédagogues au sens le plus étroit, au lieu de professeurs, et de faire des ouvriers, au lieu de chimistes technologistes. De même que l'imagination, nourrie de faits et stimulée par la théorie, a développé et développe la science pure, elle développera la science appliquée, dont l'avancement dépend des découvertes scientifiques. J'ai cru bon de faire ici ce plaidoyer en faveur de ce que certains appellent la « pure théorie », non seulement à cause de l'existence possible d'industriels trop semblables au père de famille, dont je parlais plus haut, mais aussi parce que je suis persuadé que, même maintenant, il y a, dans notre pays, beaucoup d'industriels qui ne se rendent pas compte, à quel point, leur industrie est le résultat de la science théorique.

Si leurs opérations et procédés de fabrication n'avaient dépendu que de faits dénués de tout principe théorique, on pourrait affirmer, avec certitude, que l'industrie chimique, à l'heure actuelle, serait encore dans cet état d'empirisme, que le progrès moderne tend partout à éliminer. Dans une adresse remarquable dont l'auteur est le professeur Lyon (depuis lord Playfair), et parue il y a cinquante-huit ans, sous le titre : *L'Étude de la Science abstraite considérée comme essentielle au progrès de l'industrie* (Introduction au cours de chimie de l'École royale des Mines, 1851-1852), se trouve un passage, qui touche notre sujet, d'une façon si intime, que je le cite en entier : « L'intelligence consiste à aller « de l'avant, et toute nation qui ne le suit pas sera « bientôt en arrière des autres. Pendant longtemps, la « pratique enfermée dans l'orgueil de l'empirisme, « ingratement oublieuse de ce que la science avait fait « pour elle, écrivit sur son frontispice le vieil adage vul- « gaire : une once de pratique vaut une tonne de théo- « rie. La maudite inscription était comme la tête de « Gorgone, elle pétrifiait les aspirations de la science. Ne « la croyez pas ! car une graine de théorie (si c'est là une « expression digne de la science), quand elle sera plantée, « fera comme la semence de moutarde de l'Écriture : « elle croîtra et deviendra le plus grand des arbres. »

Si par conséquent l'enseignement de la chimie, dans les écoles techniques, doit rester un enseignement ordinaire, la question déjà posée en partie se présente à nouveau :

Y avait-il besoin, au point de vue industriel, de créer cette nouvelle classe d'institutions ? J'ai répondu déjà, en appelant votre attention sur la coordination des cours, rendue possible dans ces établissements. J'aimerais ajouter que la demande d'un enseignement spécial en vue d'une application à l'industrie nous a permis d'améliorer notre enseignement chimique, de façon telle, que les élèves, sortis de nos écoles, sont certainement, en tant que chimistes, meilleurs que ceux qui ont été formés en même temps qu'eux, suivant la vieille méthode, qui consiste à préparer quelques gaz, et à essayer, dans des tubes, des acides et des bases. C'est un progrès que je proclame être un des résultats du mouvement moderne de l'éducation technique.

La « Technicité » de l'Enseignement chimique.

Si maintenant, en tant qu'industriels, nous admettons que l'enseignement théorique est aussi indispensable que l'enseignement par les « faits », je suis tout disposé à faire une concession à la technologie chimique; concession qui sera rejetée sans doute par les professeurs, ou au moins, par la majorité d'entre eux. C'est, en vérité, la réponse à la question primitivement posée : L'enseignement, dans les écoles techniques, peut-il, plus qu'autrefois, se rapprocher des besoins de l'industrie? Ne parlant que de ce qui concerne la chimie, je crois que c'est possible.

Si je ne pouvais justifier cette croyance, je serais tout disposé à confesser que ces nouvelles institutions, n'ont pas la prétention de faire autre chose que ce que font les établissements de tous rangs où la chimie n'est enseignée qu'au point de vue « académique ». Nos étudiants ont probablement pris le sujet en vue de son application à l'industrie. Il y a un but, nécessairement mal défini d'abord, vers lequel leurs études sont dirigées. Je ne considère pas ici les étudiants qui travaillent pour devenir des professeurs, ni ceux qui ont en vue une carrière d'analyste. Je pose la question : Le collège technique est-il vraiment fait pour ces deux classes d'étudiants ? On doit considérer aussi, qu'en général, l'étudiant n'a pas de vue bien établie sur telle ou telle branche de l'industrie chimique. Son but est d'être propre pour toute situation qui se présentera. Ce n'est que rarement, à Londres en particulier, que nous avons les fils d'industriels qui vont dans l'usine de leur père. Les conditions sont sans doute différentes dans les districts, où il y a des écoles techniques, dans les grands centres d'industrie chimique.

Mais ce manque de vue sur l'avenir n'est pas un réel désavantage; en vérité, au point de vue de l'éducation, c'est même un avantage notable, parce qu'il force l'enseignement chimique à prendre la forme générale, qui est seule admissible, au début de la formation.

On est d'accord sur ce point, que la spécialisation devrait suivre et être basée sur cet enseignement général. C'est cette spécialisation qui, strictement parlant, est la véritable éducation technique aux yeux de l'industriel. Mais si nous ne pouvons pas atteindre jusqu'à ce degré la technique du métier ainsi définie, grâce aux conditions avec lesquelles il nous faut compter dans nos écoles techniques existantes, l'enseignement chimique peut tendre, quelque peu, vers ce but, sans qu'il perde de sa valeur au point de vue de la pédagogie et sans dommage, pour sa partie théorique. Considérons le but principal pour lequel on enseigne la chimie :

Règle générale, l'industrie chimique consiste à convertir certaines matières brutes en produits utiles, avec le maximum de rendement et le minimum de frais dans le coût de la préparation. Si les professeurs se mettent bien dans la tête cette définition, on admettra, je pense, qu'il est possible de donner une tournure technique à l'enseignement, à la fois à l'amphithéâtre et au laboratoire.

Quand la partie élémentaire des cours a été faite, que l'on a acquis un sérieux bagage des principes fondamentaux, on peut développer avec plus de détails le traitement systématique des éléments et des composés, là où il s'agit de produits industriels. Cela s'applique à la seconde ou troisième année d'études.

On peut, tout aussi bien déduire la pure doctrine scientifique, de l'étude de produits utiles, que de l'étude de produits inutiles.

Le point de vue utilitaire, considéré comme méprisable par l'ancien professeur, doit avoir de l'importance dans l'enseignement des écoles techniques. Il est indiscutable qu'on pourrait essayer de faire des cours détaillés sur des industries particulières, durant le cours des études. Il n'y a pas de temps pour enseigner la technologie, au sens rigoureux du mot, mais il y a du temps pour préparer à la technologie ; et mieux l'étudiant y sera préparé, plus courte sera la période d'essai au moment de son passage à la technologie, soit à l'école, soit à l'usine. Si cet état d'esprit ne prévaut pas, dans l'enseignement, je ne vois plus de raison qui plaide en faveur de l'existence de nos écoles techniques.

Toutes les opérations chimiques de l'industrie peuvent être considérées comme des exemples d'application des principes généraux, et pour le professeur habile, il est facile d'en user ainsi lorsqu'il a affaire à des étudiants déjà instruits. Ce sera faciliter singulièrement l'enseignement, si l'on pose en principe qu'une opération industrielle est essentiellement scientifique ; au moins aussi scientifique, avec ses traitements, qui se font sur des quintaux ou des tonnes, qu'une opération faite sur quelques grammes.

De plus, la réaction chimique, que constitue une opération manufacturière, est liée à une considération que l'on ignorait absolument dans l'enseignement chimique d'autrefois ; je veux parler du côté économique de la question. Voyons comment les choses se passaient au temps où nous étions étudiants : nous mélangions nos réactifs sans discernement, et nous faisions nos préparations en gaspillant les produits d'une façon telle qu'appliquée à l'industrie, elle eût été ruineuse. Qu'arrivait-il lorsque nous manquions l'opération ? l'évier était à notre portée et le magasinier était là pour des fournitures nouvelles.

Au point de vue du futur technologiste, un tel enseignement ne pouvait convenir en vue du travail d'usine. C'est le devoir des écoles techniques, d'introduire la considération économique dans l'enseignement de la chimie, et c'est pourquoi je demande qu'on en rende technique le curriculum.

Si, jusqu'ici, on a négligé ce côté de l'enseignement chimique, c'est qu'il n'avait aucune valeur pour passer les examens.

Mes vues sur le sujet seront considérées comme hétérodoxes au point de vue purement « académique ». Je n'ai que fort peu d'espoir de les voir adopter, pour le moment ; mais si elles coïncident partiellement où totalement avec les vues des industriels, c'est de notre société que le monde pédagogique devra prendre son mot d'ordre pour les adopter. Comme il est de grande importance qu'il n'y ait pas de confusions d'idées, dans cette question, il est peut-être sage d'affirmer à nouveau, qu'en donnant une tournure technique à l'enseignement, il n'est pas question de faire de la chimie technique au sens « technologie chimique » (sujet de spécialisation) dans cet enseignement préliminaire que je considère seul en ce moment. Il faut bien se comprendre sur ce point, parce qu'on se rappellera qu'en 1896-1897 un comité spécial du London County Council Technical Education Board, sous la présidence du docteur W. J. Russel, eut à s'occuper de la question de l'enseignement de la chimie, et que quelques industriels posèrent, en principe, que la chimie technologique ne pouvait pas du tout être enseignée dans les écoles techniques.

Cette opinion eut, je crois, fort à faire avec les traditions stéréotypées de l'enseignement chimique universitaire, parce que la majorité des professeurs ne sut pas se rendre compte que les industriels qui exprimaient cette opinion avaient en vue, réellement, la technique d'industries particulières. Sur ce point, j'essaierai de montrer plus tard que l'on a manqué de discernement en cette affaire, et que les vues exprimées par les repré-

sentants de ces industries se sont répandues un peu partout, dans le domaine de l'industrie chimique.

Mais, dans l'affaire en litige, il est clair que ces vues ne parlent pas contre la tendance technique qu'on peut donner à l'enseignement, jusqu'à un certain degré, degré dépendant, cela va sans dire, de l'école ou du collège considère.

Toute l'opposition qu'on pourra faire à ces idées sera basée sur les difficultés pratiques inhérentes à l'établissement de cet enseignement rendu technique. Qu'il y ait des difficultés, je n'en disconviens pas. En ce qui concerne les institutions d'enseignement, il y a des difficultés internes et externes et il peut être utile d'en faire ressortir quelques-unes. En premier lieu vient la question du personnel enseignant.

Le professeur idéal, pour l'école technique, est l'homme qui peut ajouter, à son autorité d'éducateur, l'expérience de l'usine dans une branche de l'industrie chimique. Malheureusement pour les écoles, de tels hommes sont rares. L'homme qui n'a que son expérience de l'usine, est généralement un très mauvais professeur ; et d'autre part un professeur qui n'a pas d'expérience technologique, est trop « livresque ». Puis maintenant il y a cette question, qu'on est incapable de décrire ou de montrer les procédés de fabrication actuels. En général, le professeur n'a pas le temps de s'occuper du développement de l'industrie chimique et, s'il essaye de s'occuper de ce sujet, au point de vue technologique, il puise ses informations dans les livres.

Or je suis certain que les industriels conviendront avec moi que, pour la majorité, les livres existants, bien qu'admirables en tant que traités scientifiques, sont généralement pleins d'erreurs, et sont des antiquités en ce qui concerne les procédés de fabrication. Les derniers progrès de la chimie pure et la technique actuelle des opérations industrielles sont la propriété commune des experts des diverses branches de notre industrie, plusieurs années, avant d'être consignés dans les livres et d'aller, de là, dans les écoles techniques.

Il est inévitable, je le crains, avec le système actuel, que le personnel enseignant soit formé d'hommes qui ont vu le côté « académique » du sujet, plutôt que le côté technique, et qui, par conséquent, ne possèdent pas une connaissance experte de l'industrie chimique, soit dans son aspect général, soit dans ses aspects spéciaux. Le ton de l'enseignement reflète naturellement la science du professeur, et c'est pourquoi l'enseignement, rendu technique, ne trouve pas vraisemblablement beaucoup de faveur, dans les conditions actuelles. Une autre difficulté, de caractère externe, vient de cette circonstance, que les industriels, en règle générale, ne veulent pas permettre aux étudiants ou aux professeurs de voir leurs ateliers, et que, par suite, la plus importante des démonstrations pratiques, le spectacle des procédés actuels de fabrication, ne peut pas profiter à l'éducation. Dans le district de Londres, quelques industries se montrent libérales à cet égard : celles du gaz, des dérivés du goudron, et les brasseries.

Je ne sais pas quelle facilité ont les écoles de province pour visiter les usines, mais, parlant d'une façon générale et par patriotisme, je profite de la circonstance pour signaler aux industriels qu'ils peuvent servir énormément la cause de l'enseignement technique, en permettant, à nos étudiants, de visiter leurs usines. Je sais que, dans son adresse à l'Association des Institutions techniques, M. Beilby a montré, récemment, qu'il y a certaines industries pour lesquelles cela est impossible, mais ma supplique ne s'adresse pas à celles-ci.

En ce qui concerne l'enseignement au laboratoire, il y a place aussi pour la « technicité ».

On peut exercer de façon élémentaire les élèves à la pratique des méthodes expérimentales, pour développer leur habileté manuelle et les habituer à coordonner leur raisonnement, avec les faits observés. Cette partie de l'enseignement est générale et convient à tous les étudiants. On peut faire remarquer, cependant, que le travail de laboratoire élémentaire de l'étudiant moderne, en chimie, a été élevé à un niveau bien plus élevé que celui qu'on considérait comme suffisant dans notre jeunesse.

L'enseignement pratique de notre génération est sans doute encore dans la mémoire de beaucoup d'entre nous : c'était la préparation de quelques gaz, l'analyse qualitative mise en tableaux synoptiques (comme pour nous empêcher d'apprendre un peu de chimie en faisant notre travail), l'analyse quantitative de quelques séries de sels, et si nous avions fait quelques progrès, un peu d'organique et l'analyse des gaz. C'était essentiellement un exercice d'analyse chimique, et je crains que ce régime ait formé des chimistes bien imparfaits, surtout au point de vue technologique.

Je ne méprise pas l'analyse, en tant que partie de l'enseignement chimique, au contraire, je la considère comme très importante pour l'étudiant, et on peut avantageusement y consacrer un certain temps dans le programme des études : mais cela diffère d'un enseignement constitué exclusivement par l'analyse. On peut également faire remarquer que l'analyse elle-même, n'est pas simplement une suite mécanique d'opérations : mais qu'il y a des principes pour ces opérations, et c'est au professeur à veiller à ce que l'analyse ne devienne pas un pur travail de manœuvre.

Avec les étudiants déjà instruits, il n'y a pas de raison pour qu'on ne leur donne pas à identifier et à analyser des produits techniques : cela ajoute de l'intérêt au travail.

Mais il n'y a pas lieu de s'étendre davantage sur l'enseignement pratique général ; cependant, j'aimerais ajouter que si le niveau en a été élevé, si cet enseignement est devenu plus philosophique, nous le devons à un ancien titulaire de ce fauteuil présidentiel, M. le professeur Emerson Reynolds, qui est, sans conteste, le pionnier des réformes dans l'enseignement de la chimie au laboratoire. Je suis heureux de reconnaître la dette contractée par les professeurs envers le professeur Reynolds, parce que, au milieu des dernières discussions, on n'a pas estimé, comme on le devait, sa part dans le développement de l'enseignement chimique.

L'admirable série de ses petits manuels sur la chimie expérimentale, qui commença, en 1874, avec l'introduction à ses conférences à Dublin, marqua une nouvelle ère dans l'enseignement au laboratoire ; et bien que l'on ait depuis augmenté les détails, les principes qu'il a établis n'ont pas subi de modifications, ils sont encore la base de tous les projets approuvés de travail de laboratoire.

L'enseignement pratique peut être rendu technique par d'autres côtés et de plus en plus, à mesure que l'étudiant est plus avancé.

Un des caractères importants du travail moderne au laboratoire est la préparation de produits variés, organiques et inorganiques, à partir d'une matière première fournie à l'étudiant. Ce genre de travail, combiné avec des conférences à l'amphithéâtre, est de grande valeur comme introduction à la technologie vraie, et il permet de s'occuper de cette considération jusqu'ici négligée : la question économique.

La tendance technique peut être rendue manifeste. Un étudiant quelconque conclut, comme résultat de son travail, que certains produits, traités, dans certaines con-

ditions, par certains réactifs, peuvent être transformés en certains produits définis. S'il a été bien guidé, il en déduit les principes fondamentaux, et s'il a acquis ainsi une possession complète de ces principes, la valeur « éducative » de son travail est évidente. Mais si ce travail a de la valeur, pour l'étudiant ordinaire, il est malheureusement incomplet pour un étudiant technicien. Il ne suffit pas que ce dernier sache, qu'avec certains produits on peut en obtenir d'autres ; il doit bien s'imaginer que la valeur de son futur travail reposera sur la question de rendement et de pureté ; en d'autres termes, sur le coût de la production. Pourquoi les préparations, dans les laboratoires des écoles techniques, ne seraient-elles pas faites, d'une façon générale, au point de vue quantitatif ? Beaucoup des manuels de préparations donnent les rendements qu'on peut obtenir; et parlant par expérience personnelle, je sais que l'étudiant a plus de goût à l'ouvrage, si, lui ayant fourni une quantité connue de matière première, on lui laisse entendre que la valeur de son résultat, sera jugée d'après le rendement et la pureté de son produit.

Il est même possible d'aller plus loin, sans faire perdre, le moins du monde, au travail sa valeur instructive. On peut arranger une série de préparations dans laquelle on prendra en considération, non seulement les poids respectifs de la matière première et du produit final, mais aussi les quantités de réactifs utilisés, et partant de cela, en faisant la part de la main-d'œuvre, non pas de celle du laboratoire, mais de la main-d'œuvreu suelle, on établira le coût du produit.

Je sais très bien les objections qu'on fera, contre cette façon de travailler. L'industriel dira que cela n'est pas réel, qu'il n'y a aucune comparaison entre les résultats qu'on obtient à l'usine, où les choses se font sur une autre échelle, et ce qu'on fait au laboratoire; et que, de plus, les prix des réactifs de laboratoire et de la main-d'œuvre sont établis trop vaguement pour avoir une valeur « numérique » commerciale.

Le « pur » professeur de chimie, d'autre part, dira que de pareils résultats, en dehors même de leur inexactitude commerciale, n'ont pas de valeur scientifique, en tant que méthode, et n'apprennent rien de plus que les préparations ordinaires faites sans considération de prix de revient.

« Les plus purs » des professeurs, iront même plus loin et diront que c'est avilir le sujet que de le porter sur le terrain commercial. Il n'est pas besoin de dire que je ne puis admettre de telles objections, sans quoi mon cas ne serait plus défendable. Même si les résultats obtenus ne sont pas comparables aux résultats industriels, on peut en faire la base d'une discussion utile, qui permet de faire ressortir les raisons des résultats contradictoires obtenus, suivant l'échelle à laquelle on fait l'opération. Les préparations quantitatives exécutées, avec cette vue, constituent la plus forte leçon de choses, en réprimant, en quelque sorte, l'emploi irraisonné des réactifs et en montrant à l'étudiant, par *reductio ad absurdum*, le peu de valeur de ses résultats si on les juge commercialement.

En d'autres termes, je crois qu'il est possible, en introduisant l'élément économique dans le travail de laboratoire des étudiants déjà avancés, de rendre ce travail d'une plus grande valeur pédagogique.

M'étant, si j'ose dire, retranché dans cet abîme hétérodoxe, je suis prêt à soutenir les objections du professeur universitaire. Je lui rappellerai que dans le plus hautement scientifique des travaux de « préparations », dans la synthèse de nouveaux composés, on ne nous fait connaître que rarement toute la vérité. J'espère qu'on ne m'accusera pas de révéler les mystères de mes collègues scientifiques, mais nous, nous savons très bien que le cours d'une synthèse chimique est rarement si facile qu'il donne un rendement théorique. En d'autres termes, le composé synthétique peut être le produit principal de la réaction ou non et, dans presque tous les cas, il y a formation de produits secondaires, qui font partie intégrante du résultat, du processus chimique, au même titre que le composé synthétique que nous désirions. Si ces composés secondaires sont cristallisés ou qu'on puisse les traiter par les méthodes de recherches habituelles, on nous en reparle, mais s'il arrive qu'ils soient goudronneux ou résineux ou indéfinis, on ne nous en dit quelque chose... que rarement.

Et ainsi le haut fait scientifique, tel qu'il est décrit par son auteur, bien que brillant comme œuvre scientifique, n'est souvent qu'une histoire dont on ne nous conte que la moitié.

Les sous-produits goudronneux, résineux, indéfinis sont la conséquence normale du procédé aussi bien que le corps défini que nous isolons. Si ce dernier est un produit technique, tout le succès de la fabrication repose sur notre habileté à contrôler les conditions des réactions chimiques, de façon à éviter, ou à diminuer, la formation des produits secondaires; et le succès que nous obtenons donne la mesure de notre exploit scientifique.

Si nous jetons un coup d'œil sur quelques-uns des derniers développements de la chimie organique industrielle, nous voyons, à ce point de vue, que ce sont véritablement des merveilles d'exécution, comme travail purement scientifique.

Le succès d'une réaction chimique, qui donne naissance à un produit chimique, ne peut être mesuré qu'au point de vue financier. Le succès scientifique et le succès commercial peuvent s'exprimer de la même façon : le prix de revient par unité de poids; et ce n'est pas déroger, pour parler ainsi, que d'étendre ce principe à tout travail de préparation donné au laboratoire, qu'il s'applique à des produits techniques ou non. Cet état d'esprit, qu'il faut travailler de la façon la plus économique, doit être cultivé dans les écoles techniques; et l'importance énorme de diriger, vers ce but, les ressources de la science chimique, ressort mieux, quand l'étudiant doit traduire les résultats qu'il obtient en termes commerciaux.

Il y a encore une extension possible du principe de la « technicité », sur laquelle je me prononce d'une façon plus « hétérodoxe ».

Le simple exposé de mes vues eût suffi, pour m'attirer l'anathème des professeurs et des industriels, mais comme je n'aurai probablement jamais une meilleure occasion de confesser ma foi, je vous demande votre indulgence pendant que je vais vous exposer, encore une fois, la cause du travail, sur une grande échelle, dans les écoles techniques. Je suis encouragé à le faire, parce que plusieurs personnes, ayant pris part à la discussion de Birmingham, sont arrivées à une conclusion analogue, et que le professeur Donnan, à Liverpool, s'est prononcé, de façon explicite, de la même manière. Toutefois, pour éviter toute méprise, je déclare nettement que mon idée est d'introduire le travail en grand, dans la période avancée de l'enseignement préparatoire, tandis qu'à Liverpool et à Birmingham, on proposa son introduction après la scolarité, dans la période technologique de l'enseignement.

Je ne sais pas s'il y a antagonisme d'opinions entre nous : on peut comprendre que ce que je demande, c'est un travail de préparation relativement simple, sur une grande échelle, et qui serait préparatoire au travail technologique plus soigné, plus difficile, proposé pour la période postérieure de l'enseignement.

D'ailleurs, à quelque point de l'enseignement qu'on fasse commencer ce travail, le principe est le même, et il a été admis, il y a déjà longtemps, par ceux des professeurs qui ont reconnu la valeur éducative d'un tel travail pour les élèves qui se préparent à l'industrie.

La première difficulté que l'étudiant, dressé dans nos collèges, rencontre quand il entre dans l'usine, est due à son manque d'habitude des opérations faites en grand. Il a acquis son expérience avec des appareils et des ustensiles de laboratoire, il compte par grammes et se trouve en présence d'un matériel qui traite des quintaux et des tonnes. Ses verres, ses flacons, ses capsules, ses cornues, sont transformés en réservoirs, en cuves, en alambics, ses becs de gaz sont remplacés par des fourneaux, des générateurs à gaz, des serpentins à vapeur, etc.

Une faute de laboratoire qui conduit à une perte de quelques shillings de produits chimiques ne saurait être tolérée dans l'usine, où il s'agit du sort de dizaines ou de centaines de livres de produits. Ne peut-on donc rien faire, dans les collèges, pour mieux préparer l'étudiant à cette épreuve qu'il doit subir s'il devient un chimiste industriel ?

On dira, à la vérité, que ce genre d'expérience ne peut être acquis qu'à l'usine et qu'aucun industriel ne donnera vraisemblablement à un jeune homme, frais émoulu du collège technique, une situation où il pourrait causer un désastre.

Mais si, en tant que professeurs, nous admettons la valeur de cet argument, assez raisonnable il est vrai, je n'en maintiens pas moins qu'il y a encore de la marge pour perfectionner l'enseignement au laboratoire et le rendre adéquat aux besoins de l'industriel, et pour fournir, à l'industrie, une catégorie de travailleurs plus capables que ceux qu'il était possible d'avoir avec l'ancien système.

Bref, mon idée est que, dans les collèges techniques, avec les étudiants déjà avancés, le travail de préparation doit se faire plus en grand, de façon à introduire un élément nouveau dans l'enseignement du métier de chimiste.

De peur qu'on me mette en face de la bête noire de certains universitaires, de ce haut fourneau établi dans les sections métallurgiques d'une ou deux des nouvelles universités, laissez-moi vous déclarer d'abord que je ne prône pas l'introduction, dans nos laboratoires, des appareils employés pour certaines opérations d'industrie particulière. Mon plaidoyer est en faveur d'appareils dont on se sert dans les opérations d'ordre général, usités dans toutes les usines, pour le chauffage, le refroidissement, l'évaporation, la distillation, pour mélanger mécaniquement, moudre, filtrer, dissoudre ; en un mot, pour faire, sur une plus grande échelle, ce qui se fait au laboratoire. Le matériel, nécessité par ce genre de travail n'est pas très coûteux, si on le compare au prix des machines usitées maintenant dans l'enseignement de la mécanique.

C'est une objection sans valeur, que de prétendre que ce genre d'expérience rend l'étudiant impropre au travail de l'usine en le familiarisant avec une fausse représentation de choses réelles. On avait avancé le même argument contre le travail, à l'atelier, des étudiants-ingénieurs dans les premiers temps de son existence, disant qu'ils étaient mal préparés à leur future carrière en se servant d'outils, en maniant des modèles de machines qui n'existaient pas pratiquement dans l'industrie. Je suppose que maintenant n'importe quel professeur de mécanique de notre pays répudierait cet argument.

A notre point de vue, je crois qu'un peu de travail du genre que j'ai indiqué peut, s'il est bien dirigé, être d'une réelle valeur instructive et que tout collège technique, digne de ce nom, devrait avoir un atelier, une petite usine chimique de l'espèce que j'ai préconisée.

Le professeur qui laisse croire à l'étudiant qu'en travaillant pendant quelques heures chaque semaine à préparer quelques livres ou quelques « gallons » de produit chimique, il va devenir, à la fin de ses études, un technologiste accompli, est tout simplement un incapable.

Il faut bien comprendre que mon plaidoyer ne veut pas dire que nous devons attendre de nos collèges un enseignement technologique au sens rigoureux du mot, c'est une tout autre question ; il ne veut pas dire non plus que toutes les préparations doivent être faites en grand. Je ne demande, en vérité, rien de plus que d'intercaler, dans le travail de laboratoire de l'étudiant déjà avancé, dans ses études, un certain nombre d'heures en faveur d'expériences qui ne peuvent que mieux l'armer en vue de sa carrière industrielle.

C'est l'extension, à l'enseignement de la chimie, d'un principe généralement admis dans l'enseignement pratique de la mécanique chez les ingénieurs. Là, l'étudiant travaille sur des modèles de machines usitées, il fait des remarques, prend des mesures et apprend les principes fondamentaux de son art, sans souci du modèle spécial ou de la pièce particulière qu'il a entre les mains, et qui peut être semblable ou non, à ce qu'il rencontrera par la suite dans sa vie d'ingénieur.

Il y a plus de vingt ans que j'ai introduit ce principe dans notre curriculum chimique, à Finsbury, et bien qu'il n'y ait pas reçu toute l'extension que j'aurais désirée, un fait prouve qu'il est bon, c'est que quelques-uns des collèges techniques les plus récemment fondés ont installé ainsi des laboratoires techniques. Je puis mentionner plus particulièrement à cet égard le collège technique de Glasgow : le « Glasgow and West of Scotland Technical college ».

Enseignement des Sciences connexes.

On admet généralement que l'instruction scientifique préparatoire du futur chimiste technique doit comprendre les mathématiques, la physique et la mécanique, et j'estime que les écoles techniques convenablement organisées sont pourvues du personnel et du matériel nécessaires.

Il me reste à indiquer quelques-unes des difficultés pratiques qu'on rencontre, quand on organise cette partie de notre œuvre, parce que si les professeurs et les industriels se rendent mieux compte de ces difficultés, il sera plus facile d'en éliminer quelques-unes, ou tout au moins de les amoindrir.

En premier lieu, je fais remarquer que, dans notre pays, il n'y a pas d'école technique qui pourvoie exclusivement les industries chimiques. En général, toutes ces écoles ont des buts multiples et les sections de mécanique y prédominent. En principe, l'enseignement de ces sciences connexes se fait de la même façon que celui de la chimie, c'est-à-dire qu'on n'y expose que les principes généraux des sciences en question, et qu'on n'y cherche pas la spécialisation ou la véritable technologie. On admet que pour ces sciences, comme pour la chimie, la spécialisation doit suivre l'enseignement général.

Les professeurs qui traitent ces sujets connexes sont (ou devraient être) des hommes de valeur dans la science qu'ils enseignent, c'est-à-dire, ajoutant, à leur culture générale, une compétence spéciale dans quelque branche de la mécanique ou de la physique appliquée, parce que ce sont vraiment les seuls hommes qui soient à leur place dans les écoles techniques.

Cela étant posé, il n'est que très naturel que la tendance donnée, peut-être inconsciemment, à l'enseignement de ces sujets, soit généralement, je puis dire invariablement, dirigée vers d'autres buts que la chimie appliquée. On dira, bien entendu, qu'en principe il ne devrait pas y avoir de tendance, que les principes fondamentaux de la physique, de la mécanique et le bagage de connaissances mathématiques nécessaire à la compréhension de ces sujets, sont les mêmes pour toutes les sections de la science appliquée. C'est peut-être vrai théoriquement et jusqu'à un certain degré de l'enseignement élémentaire, mais, tôt ou tard, on arrive fatalement, dans le cours des études, à leur donner un développement défavorable à l'étudiant-chimiste, et cela pour une raison qui ne me paraît pas avoir été suffisamment prise en considération.

Cette raison vient de ce que notre sujet, l'industrie chimique, est déjà très spécialisé, beaucoup plus spécialisé que les diverses branches de la mécanique, qui, quelque nettement séparées qu'elles deviennent, par la suite, peuvent admettre un traitement identique de l'étudiant pendant toute la durée de ses études.

En d'autres termes, le même enseignement chimique, physique, mécanique convient au futur ingénieur à ce moment de son éducation, quelle que soit la branche industrielle dans laquelle il se trouve à la fin.

Mais les connaissances physiques et mécaniques qui suffisent à lancer le jeune ingénieur dans la voie de sa carrière, ne peuvent pas, par la nature même des choses, convenir aussi bien au jeune chimiste, parce que la partie mécanique du matériel chimique constitue une branche toute spéciale de la mécanique, et que pratiquement, dans les écoles techniques, tout l'enseignement est dirigé vers les branches de l'industrie concernant la construction, la mécanique ou l'électricité.

Même en physique pure, où il y a, pour ainsi dire, plus de place pour que chimistes et ingénieurs se rencontrent sur un terrain commun, les divergences se produisent tôt ou tard en faveur des derniers, car la physique s'appliquant à la chimie moderne, est devenue aussi plus ou moins spéciale.

Ces difficultés sont bien connues de tous ceux qui se sont occupés de l'éducation des chimistes techniques.

On y fait face plus ou moins de différentes manières, par exemple en intercalant des conférences spéciales dans l'enseignement général et en y développant les applications de la physique et de la chimie, là où les principes physiques ont acquis une importance particulière. Dans les universités de Birmingham et de Leeds, on a trouvé nécessaire d'organiser des cours spéciaux de mécanique, pour les étudiants, se destinant précisément à d'autres industries que la mécanique.

Il n'est pas difficile de donner un caractère spécial à l'enseignement du dessin en faveur des étudiants chimistes. Mon collègue, le professeur E. G. Cohen, a trouvé qu'on pouvait facilement donner de l'extension à un cours de dessin, qui, commençant par des exercices de dessin au crayon et le tracé d'après copies des pièces les plus simples des machines employées dans l'industrie chimique, devient vite un cours de dessin élémentaire où les étudiants apprennent à faire un dessin achevé, à partir d'une simple esquisse. Les industriels me permettront de dire, je l'espère, que le « works-chemist », même s'il n'est jamais appelé à établir les plans de nouvelles constructions ou de nouvelles installations, doit recevoir, de toute façon une instruction pratique suffisante pour le rendre capable de comprendre intelligemment un dessin de machine, et pour coopérer plus efficacement que s'il n'avait jamais appris un peu le métier de dessinateur, au travail des ingénieurs. Si l'on admet cela, je dis qu'il n'y a pas de meilleure époque, pour recevoir cette instruction, que durant le séjour à l'école technique, c'est la seule chance qui soit donnée, au futur technologiste chimique, d'acquérir un art de grande valeur pour l'exercice de sa profession, un art que les anciennes générations de chimistes n'ont jamais eu l'occasion d'apprendre, car le dessin de machines était considéré dans ce temps-là comme relevant exclusivement de la science de l'ingénieur.

Mon but, en attirant l'attention sur cet aspect de la question de l'enseignement technique, n'est pas seulement de mieux faire connaître aux industriels ce que nous faisons actuellement, mais de leur faire connaître aussi les conditions dans lesquelles l'étudiant en chimie de notre moderne école technique reçoit son instruction sur les sujets collatéraux.

En vérité, l'école idéale, à notre point de vue, devrait baser son enseignement en ces matières en vue des besoins spéciaux de l'industrie chimique, mais dans les conditions présentes c'est nettement impraticable.

Les méthodes que j'ai indiquées pour traiter cette partie de l'enseignement n'ont, je le reconnais, que la valeur d'un compromis.

De la Chimie technique à la Technologie chimique.

J'ai pensé qu'il était désirable d'exposer l'organisation pédagogique de nos institutions techniques, telle que je la comprends, non seulement parce que ces institutions sont restées en dehors des discussions récentes, mais aussi parce qu'il apparaît, par beaucoup de contributions à ces discussions, que l'œuvre accomplie, par nos écoles, dans le but souhaité, n'est pas suffisamment connue.

Beaucoup de propositions faites pour la préparation des chimistes industriels nous sont tout à fait familières, et beaucoup ont été mises plus ou moins en pratique.

Il est possible, bien entendu, que ce qui a été fait soit connu de ceux qui prirent part à la discussion, mais ils n'attachèrent pas assez d'importance aux écoles techniques en tant qu'établissements d'éducation pour les chimistes pour y rapporter leur travail.

Peut-être cette attitude se justifie-t-elle quelque peu : de toute façon, il ne peut résulter que du bien des récentes discussions, si à leur lumière, nous examinons, à nouveau, notre situation, dans les projets d'éducation technique moderne.

J'ai admis franchement que notre « produit » est un jeune homme qu'on ne peut regarder comme un technologiste, au vrai sens du mot tel que le définit notre société. Je dis seulement qu'il a été préparé à une carrière technologique.

Les écoles techniques ou collèges peuvent-ils porter son éducation à un niveau plus élevé ? Pouvons-nous former des étudiants plus complètement développés comme technologistes ? Je ne veux pas, en ce moment, essayer de répondre à ces questions au point de vue des institutions techniques en particulier, parce que ces questions appartiennent au sujet général qui consiste à savoir ce que nous voulons, et comment nous pensons le réaliser, mais en principe, et exception faite pour une catégorie spéciale d'écoles, je n'hésite pas à affirmer qu'il est à la fois possible et désirable d'étendre l'action du collège technique, au delà de l'enseignement préparatoire.

En faisant cette assertion, je suis prévenu du conflit d'opinion qui existe sur ce sujet.

Il faut se dire qu'il y a deux écoles.

Les représentants d'une de ces écoles disent, en principe : il faut faire un chimiste en tant que chimiste, puis l'envoyer à l'usine pour qu'il y fasse son instruction

pratique (technologique). Cette partie de son éducation ne peut se faire dans une école, elle ne peut être acquise que dans l'usine. Les adhérents de l'autre thèse soutiennent que l'enseignement de la chimie et des sciences connexes, — en un mot, l'éducation purement scientifique, même avancée, — même complétée par un peu de technicité telle que je l'ai préconisée ici, ne donne, comme résultat, qu'un jeune homme qui doit commencer sa carrière bien bas, autant dire par le commencement. Mais ces différentes opinions n'affectent que la nature de l'enseignement supérieur, sans s'occuper de la question de période. Les deux écoles admettent que l'enseignement préliminaire est insuffisant pour l'étudiant qui doit devenir un chimiste industriel dans le meilleur sens du mot. La question qui nous est posée est la suivante : Où et comment doit être prolongée la période d'instruction, pour en recueillir le maximum d'avantages ?

Si l'on prétend que l'éducation scientifique suffit par elle-même et que la pratique de l'usine fait le reste, alors, la période supplémentaire d'instruction sera consacrée au travail scientifique plus avancé, et nous fournirons, aux usines, des chimistes de haute science. D'autre part, on soutient que l'enseignement purement scientifique ne prévoit rien de ce qu'il est nécessaire de savoir à l'usine, que plus l'élève approche du moment où il va commencer sa carrière technologique, plus son travail au collège nécessite de spécialisation : en d'autres termes, que la technicité du programme d'études doit être portée à un niveau de plus en plus élevé.

C'est là le nœud de la question.

Ceux des professeurs qui sont familiarisés avec les besoins de l'industrie chimique, savent que ce qu'il faut réellement, c'est une combinaison des principes mis en avant dans les deux thèses, et que l'enseignement supérieur doit être à la fois dirigé vers la science et vers la technologie.

La réalisation pratique de cet idéal est à la base de toutes les discussions qui ont eu lieu depuis que fut soulevée la question de l'éducation des chimistes industriels.

C'est là sans doute la difficulté la plus grande devant laquelle se soient trouvées les institutions techniques depuis la naissance du mouvement en faveur de l'instruction technique.

Des solutions partielles du problème ont été proposées de temps en temps, mais elles ne sont, sous une forme ou sous une autre, que des modifications d'un système « sandwich » qui, bien qu'applicable à l'industrie mécanique, ne semble pas réalisable dans les industries chimiques.

Nos industriels ne pourraient pas admettre, en effet, que leurs usines fussent dirigées par des chimistes qui passeraient une partie de leur temps à l'usine et l'autre au collège.

Le problème serait simplifié si nous le prenions par son endroit de moindre résistance, si nous divisions nos étudiants déjà avancés en deux groupes, que, pour la brièveté de l'exposition, j'appelerai provisoirement : les scientifiques et les technologistes. Mais est-ce désirable ?

Est-ce le meilleur moyen de fournir à nos usines les chimistes les plus capables ?

Peut-être la meilleure méthode, pour préparer les voies qui doivent nous mener à une entente sur ce point, est-elle de chercher les conséquences extrêmes des deux alternatives. Suivant les uns nous avons une catégorie de scientifiques ignorant la technologie, suivant les autres nous avons une catégorie de techniciens ignorant la science. Nous n'avons besoin ni des uns ni des autres, nous voulons des technologistes scientifiques. Si le chimiste scientifique est considéré comme suffisant, il suffit alors de biffer d'un trait de plume toute l'œuvre de « *bona fide* » du collège technique dans le programme de l'éducation technique moderne. Il n'y avait pas besoin de créer une nouvelle classe d'établissements.

Si ce sont ces chimistes-là qu'il nous faut, nos usines n'ont qu'à se fournir d'une certaine quantité de gens ayant des titres universitaires ou autres. Mais le mouvement de l'éducation technique fut réellement une révolte contre l'enseignement universitaire considéré comme préparatoire à la technologie. Il y a longtemps qu'on a admis, je pourrais dire établi, que les études imposées pour les diplômes scientifiques ordinaires, ne sont pas particulièrement bien adaptées aux besoins de ceux qui ont en vue une carrière industrielle. Ceux qui ont des vues extrêmes ont déclaré que de telles études ne valent absolument rien pour ce but-là.

En vérité, quelques-unes des nouvelles universités ont constaté cette non-valeur du diplôme scientifique ordinaire, en permettant, à certaines branches de la chimie appliquée, de prendre rang parmi les matières susceptibles de faire l'objet d'un diplôme.

Cela me paraît juste en principe, mais l'application en est forcément restreinte aux branches particulières de la chimie appliquée pour lesquelles l'université est installée.

A tout prendre, cela marque un pas en avant tellement net, que je n'hésite pas à le faire remarquer aux représentants des industries particulières intéressées.

Mais cela est une digression dans un coin de notre sujet, que je ne traite pas en ce moment : la fonction de l'université comme école technique. Le point que les industriels sont appelés à considérer est le suivant : quelle espèce d'enseignement supérieur doit suivre l'enseignement préparatoire ?

Si vous vous contentez d'un jeune homme qui a passé ses trois ans à l'école technique, c'est fort bien, c'est votre affaire et non celle des professeurs. Mais la plupart d'entre nous, professeurs, qui avons quelqu'expérience de la manufacture chimique, nous pensons que vous ne vous contentez pas de cela.

Le technologiste chimique est un chimiste et beaucoup plus encore, tellement plus, que même avec nos méthodes d'instructions les plus sérieuses, nous n'arrivons à mener notre étudiant le plus accompli qu'à la base de sa carrière industrielle. Si vous vous estimez satisfaits de l'enseignement peu élevé, on pourra alléguer que le mouvement de l'éducation technique ne nous a pas poussé, nous nation manufacturière, bien loin de cet état de choses auxquelles il avait précisément l'intention de porter remède. Considérez, par pure comparaison, ce qu'on attend de ceux qui se préparent aux autres branches de la science appliquée et vous verrez que vous avez fixé trop bas vos prétentions.

Traduit de l'anglais par P. Levallois.

(*A suivre.*)

Ce numéro a été mis à la poste, à Tours, le 1er septembre à 7 heures du soir.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre.

Tours. — Imprimerie E. Arrault et Cie.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DE LEURS APPLICATIONS AUX TEXTILES

13e Année — N° 154. — Tome XIII — 1er Octobre 1909

SUR LA PRÉSENCE DU FER DANS LE COTON MERCERISÉ

Par M. LÉON LEFÈVRE

Une curieuse question de douane m'a amené à rechercher si l'opération du mercerisage du coton, qui se fait, comme on le sait, en immergeant ce dernier dans la soude caustique concentrée, pouvait fixer, sur la fibre, une certaine quantité du fer, que renferment toujours des produits chimiques ordinaires, comme la soude caustique et les acides, utilisés dans le mercerisage.

Voici d'abord les faits :

Une honorable maison de teinture portugaise importe du fil de coton Maco mercerisé, écru ou blanchi. Pour le coton écru, la douane portugaise a émis l'avis que le fil importé n'était pas écru mais teint avec un sel de fer, et, par conséquent, soumis à un droit de douane plus élevé que le fil écru non teint.

La teinturerie portugaise en référa à son fournisseur, une importante et très sérieuse maison, qui lui affirma que le fil était du pur Maco, sans aucune teinture.

Le docteur Lunge, directeur de l'École de teinture de Krefeld, n'hésita pas, après examen, à conclure, lui aussi, que le fil était du coton égyptien non teint, mais seulement mercerisé par l'action de la soude, et qu'il n'avait pas été traité par d'autres agents chimiques que la lessive de soude et l'acide employés dans l'opération du mercerisage. M. Lunge ajoutait que la petite quantité de fer qu'on pouvait constater, dans le fil, résultait du mercerisage.

Mais les experts officiels portugais affirmèrent, dans les conclusions de leurs rapports, que la nuance jaune du fil provenait bien d'une teinture aux sels de fer. Au surplus, voici les deux rapports officiels :

« Charles Lepierre, ingénieur, professeur de chimie à l'École industrielle « Broreto » à Coimbre, chef du Laboratoire de microbiologie de l'Université, etc., etc.

« Ayant procédé à l'examen chimique d'un échantillon de fil, remis par M. Alfredo Theodulo Correa Pinto, dédouaneur officiel à la Douane de Lisbonne, j'ai vérifié ce qui suit :

« 1° En traitant 5 grammes de fil, qui présente une couleur jaune brunâtre, par l'acide chlorhydrique pur dilué à chaud, pendant assez longtemps, le fil se décolore peu à peu et le liquide présente nettement les réactions du sel de fer ;

« 2° Le même traitement effectué sur une autre partie de fil, avec un mélange d'acide chlorhydrique et nitrique dilué, produit une décoloration plus rapide et plus intense. Le liquide devient rapidement jaune et présente les propriétés caractéristiques des sels de fer ;

« 3° En brûlant 2 grammes de fil, on obtient un résidu jaune, constitué essentiellement d'oxyde de fer.

« Des réactions précédentes, je conclus ce qui suit : Il s'agit d'une fibre dont la nuance jaune provient d'une teinture artificielle obtenue par des sels de fer, après la récolte de la fibre des plantes qui l'ont produite.

« *Signé* : Lepierre. »

Voici la deuxième expertise :

CERTIFICAT D'ANALYSE N° 46

« Procédant, au Laboratoire de l'Inspection générale du Service technique des douanes, à l'analyse du fil de coton, en dédouanement à la douane de Lisbonne par bordereau n° 14.963 en deux caisses nos 291 et 98 marques Z J. 73, dont l'échantillon accompagnait la note Livre 27 de la seconde répartition de cette douane, datée du 2 février de l'année courante, j'ai obtenu les résultats suivants :

« Le fil de coton dont je parle ci-haut a été incinéré dans un creuset en porcelaine neuf et a laissé, après l'incinération complète du carbone, un résidu qui déjà par sa couleur ocre clair indiquait la présence du peroxyde de fer ; en dissolvant ces cendres dans l'acide chlorhydrique pur, j'ai obtenu une solution qui m'a donné toutes les réactions du peroxyde de fer : avec l'ammoniaque en excès, le précipité brunâtre de l'hydrate ferrique ; avec l'ammoniaque et sulfure d'ammonium le précipité noir du sulfure de fer, avec le ferrocyanure de potasse, le *précipité bleu caractéristique du bleu de Prusse ;* avec le sulfocyanure de po-

tasse, la réaction couleur sang du sulfocyanure de fer.

« Recommençant, après ces réactions, directement sur de petites quantités du fil en question, j'ai obtenu les résultats suivants :

« 1° L'ammoniaque a foncé considérablement la nuance primitive du fil, en la rendant plus brunâtre ;

« 2° Le sulfure d'ammonium a rendu le fil vert foncé par la formation de sulfure de fer ;

« 3° Le ferrocyanure de potasse en solution aqueuse n'a pas altéré la nuance du fil ; *mais si à la solution aqueuse du réactif on additionne quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué pur, et si on introduit après dans ce mélange* (qui doit être à peine légèrement jaunâtre), *le fil en question se colore rapidement en bleu verdâtre ;*

« 4° Le sulfocyanure de potasse en solution aqueuse additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué pur (le mélange doit être incolore) donne immédiatement au fil une jolie nuance rougeâtre. Après quelque temps de contact entre le fil et le liquide acide, celui-ci se colore aussi par la dissolution de petites quantités de sulfocyanure de fer. La coloration du fil en question est complètement homogène.

« De toutes ces réactions et aussi de l'homogénéité complète de la coloration du fil, on doit conclure, avec certitude absolue, que le fil en question est teint artificiellement et intentionnellement par le peroxyde de fer et non accidentellement, comme on pourrait le supposer, par contact avec des vases en fer.

« *Signé :* WILFRIO DE BASTOS. »

On remarquera que, dans les deux expertises, on s'est contenté de réactions qualitatives, extrêmement sensibles, comme on le sait, avec les sels de fer, sans faire aucun dosage.

Le coton litigieux m'ayant été soumis, je constatai que son aspect était celui du coton mercerisé écru, c'est-à-dire qu'il avait la teinte légèrement « crème », que le mercerisage donne toujours au coton non blanchi.

Je dosai, dans ce coton, les cendres et, dans les cendres, l'oxyde de fer ; je fis les mêmes dosages sur le coton Maco naturel ; voici les résultats obtenus :

	Poids du coton incinéré	Cendres trouvées	Cendres p. 100 du poids du coton	Oxyde de fer p. 100 des cendres	Couleur des cendres
	—	—	—	—	—
Coton Maco naturel.	50 gr.	0,312	0,624	1,50	blanches.
Coton Maco mercerisé.	100 gr.	0,137	0,137	8,02	verdâtres.

Il semble donc que le mercerisage diminue la quantité des cendres du coton, par suite de la dissolution, dans la soude caustique, de différentes substances minérales du coton, mais il augmente la proportion d'oxyde de fer des cendres du coton.

Le coton mercerisé analysé, m'ayant été fourni par la maison intéressée, il était nécessaire de procéder moi-même au mercerisage avec du coton maco d'autre provenance.

C'est ce que je fis, avec le concours de l'habile teinturier rouennais, bien connu, M. Émile Blondel, que je suis heureux de remercier de sa complaisance.

Une partie de coton fut mercerisée en écru, sans débouillage.

Une autre partie fut blanchie, avant mercerisage.

De la première partie, on teignit une portion en oxyde de fer très faible.

La même teinture fut faite sur du coton non mercerisé, et une autre portion de coton, également non mercerisée, fut teinte en oxyde de fer un peu plus fort que la précédente teinture.

La nuance du coton non mercerisé, teint en oxyde très faible, *n'est pas beaucoup plus foncée* que celle du coton mercerisé écru.

Sur les cinq échantillons ainsi préparés, on détermina les cendres et, dans les cendres, on dosa l'oxyde de fer.

Voici les résultats obtenus :

Coton Maco	Poids du coton	Poids des cendres	Cendres p. 100 du coton	Oxyde de fer en p. 100 des cendres	Couleur des cendres
—	—	—	—	—	—
Mercerisé écru	75 gr.	0,302	0,403	2,31	gris jaunâtre.
— *blanchi*	75 gr.	0,066	0,088	5,45	verdâtre.
Mercerisé écru et teint en oxyde de fer faible.	100 gr.	0,402	0,402	61,44	brun rouge.
Non mercerisé et teint en oxyde de fer faible.	100 gr.	0,650	0,650	65,92	rouge.
Non mercerisé et teint en oxyde de fer un peu plus fort	100 gr.	0,790	0,790	76,45	rouge foncé.

Ce qui saute aux yeux, immédiatement, c'est la différence considérable qui existe entre le pourcentage de l'oxyde fer existant dans les cendres du coton *non teint*, et dans celle du coton teint en oxyde de fer le plus faible que l'on puisse employer industriellement, pour crémer le coton. L'aspect des cendres offre ainsi une différence caractéristique.

Ces expériences indiquent :

1° Que le coton Maco écru renferme une petite quantité de fer ;

2° Que le mercerisage du coton, par l'action de

la soude caustique, augmente la quantité d'oxyde de fer des cendres du coton. Le même fait a été trouvé sur le coton précédemment indiqué, comme mercerisé hors de notre présence.

3° Les proportions si dissemblables d'oxyde de fer, dans les cendres, alors que les teintes du coton sont très voisines, sont une indication suffisante pour permettre de conclure quand un coton est teint avec un sel de fer.

4° Que la constatation simplement qualitative de la présence de fer dans du coton n'est pas suffisante pour affirmer qu'un coton soit teint avec un sel de fer.

Laboratoire de la « Revue générale des Matières colorantes ».

SUR UNE NOUVELLE FIXATION DE L'INDANTHRÈNE SANS PASSAGE A LA VAPEUR

Par M. Gustave FRIEDLANDER.

Dans l'impression des tissus, ce serait réaliser un progrès que de supprimer le passage continuel à la vapeur et à la chaudière, de telle façon que le tissu imprimé puisse être séché, cylindré ou même lavé sans qu'on soit obligé d'opérer à chaud.

L'éminente pureté des matières colorantes d'indanthrène, leur résistance à l'action prolongée de la lumière, même pour les teintes les plus claires : leur pureté après lavage, et enfin ce fait que la clarté des nuances est indépendante du degré de pureté, avaient été pour moi le motif de mes premières recherches sur ces matières colorantes.

On connaît généralement le procédé de la Badische Anilin und Soda Fabrik pour la fixation de l'indanthrène, sans emploi de la vapeur. Dans ce procédé, l'étoffe de coton est imprimée, au moyen d'une matière colorante qui contient du sulfate de fer et du sel d'étain ; puis on sèche, et, pour développer, on passe dans un bain très chaud de lessive de soude.

Ce procédé ne convient pas pour opérer sur métier, à cause du traitement incommode à la lessive de soude, sans compter que, pour obtenir des blancs suffisamment purs, il faut ajouter à la soude du bioxyde de manganèse finement divisé.

Autrefois, on n'employait que le procédé à la vapeur, dans lequel les matières colorantes d'indanthrène étaient fixées sur la fibre au moyen d'agents réducteurs et de la lessive de soude. Parmi ces agents réducteurs, le mélange sulfate de fer et sel d'étain, le sous-oxyde d'étain, le glucose, la rongalite s'étaient montrés comme très convenables. Le passage à la vapeur durait 5 minutes.

La rongalite et la soude donnaient des teintes plus grises.

Dans le nouveau procédé, j'emploie l'hydrosulfite en poudre de la Badische Anilin und Soda Fabrik, et je le mélange à ma matière colorante.

J'emploie donc 30 grammes d'indanthrène 40 p. 100 et 12 grammes d'hydrosulfite, que je triture avec 100 grammes de lessive de soude à 36° B. ; j'agite avec 700 grammes de l'épaississant et j'étends à 1.000 grammes avec de l'eau.

L'épaississant alcalin est constitué par :

100 grammes de British-gum
900 — de soude à 36° B. :

on fait bouillir, passe et agite à froid.

Il est avantageux, comme d'usage, de préparer la matière quelques heures avant l'emploi. Après l'impression, on sèche bien et on lave.

Sans inconvénient pour la nuance, on peut aussi faire un court passage à la vapeur, de 2 ou 3 minutes, ce qui permet de développer du noir d'aniline en même temps que la matière colorante d'indanthrène. Avec la rongalite, la matière colorante demandait 5 minutes de traitement, 7 minutes avec l'oxydule d'étain ; nombres qui ne correspondent pas à ce qu'il faut pour le développement du noir d'aniline. Cette méthode de fixation est applicable à la plupart des matières colorantes réductibles en solution alcaline.

PRÉPARATION ARTIFICIELLE ET CONSTITUTION DE L'ACIDE ELLAGIQUE

Par M. P. SISLEY.

De récents travaux sur la constitution de l'acide ellagique m'ont engagé à publier un mode de formation que j'ai déjà signalé en 1895, mais qui n'a pas reçu une publicité suffisante (1).

L'acide ellagique, qui se rencontre dans un certain nombre de produits tannifères, peut s'extraire des gousses de divi-divi, fruits du *Cæsalpina coriara* dans lesquels il existe à l'état libre. D'autre part, Lœwe a montré que l'acide ellagotannique, le tannin du divi-divi, se transformait en acide ellagique, par déshydratation, lorsqu'on chauffe sa solution aqueuse sous pression. C'est ce procédé qui est généralement suivi lorsqu'on veut préparer l'acide ellagique.

C'est Zwenger et Ernst qui ont les premiers préparé artificiellement l'acide ellagique, en saponifiant le gallate d'éthyle à 60° au contact de l'air par une solution de carbonate de soude (1).

Herzig et J. Pollak (2) ont confirmé les expériences de Zwenger et Ernst, et montré que, dans cette réaction, il ne se formait pas de galloflavine.

(1) *Annales de la Soc. Agriculture, Science et Industrie*, de Lyon, 1895, p. 34.

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, t. CLIX, p. 27.

(2) *Monatsch. f. Chem.*, t. XXIX, pp. 263-280 ; 21 avril 1908.

Cette matière colorante teignant les mordants métalliques a été découverte par R. Bohn (1) en oxydant une solution hydro-alcoolique d'acide gallique alcalinisée par la potasse, et l'on pouvait supposer que cette substance se formait aussi dans la saponification du gallate d'éthyle au contact de l'air.

Mes expériences personnelles confirment les résultats obtenus par Herzig et Pollak. Dans la saponification du gallate d'éthyle suivant le procédé de Zwenger et Ernst, je n'ai obtenu que de l'acide ellagique, avec un rendement de 35 p. 100.

La saponification de l'éther éthylique de l'acide pyrogallol-carbonique, isomère de l'acide gallique, ne m'a donné ni galloflavine ni acide ellagique.

Depuis longtemps, on avait remarqué que les solutions aqueuses de tannin de la noix de galle exposées à l'air donnaient un dépôt d'acide ellagique mélangé à des produits d'oxydation et à une quantité importante d'acide gallique. Cette production d'acide ellagique avait été considérée par Braconnot comme le résultat d'une fermentation spéciale.

J'ai eu l'idée d'appliquer le procédé de préparation de la galloflavine, en me servant non plus d'acide gallique, mais de tannin pur extrait de la galle de Chine par la méthode que j'ai déjà indiquée (2).

Cette réaction m'a donné de l'acide ellagique avec un très bon rendement, sans trace de galloflavine.

Le mode opératoire est le suivant : 170 grammes de tannin chimiquement pur sont dissous dans 2 litres et demi d'alcool à 40° et on ajoute 150 centimètres cubes de potasse caustique à 30° B., soit 2 molécules KOH pour 1 molécule de tannin $C^{14}H^{10}O^{9}$. La liqueur est abandonnée à l'air pendant 5 jours, dans des cuvettes photographiques ; il se dépose une abondante cristallisation d'ellagate acide de potassium ; on neutralise par HCl, filtre et lave à l'eau bouillante, puis à l'alcool et on sèche l'acide ellagique ainsi obtenu. Rendement 50 p. 100 du tannin employé.

L'acide ellagique cristallise avec 2 molécules d'eau, qu'il perd par un chauffage prolongé à 130°.

L'acide anhydre exposé à l'air absorbe très rapidement l'humidité et reprend exactement ses 2 molécules d'eau de cristallisation. Cette affinité considérable pour l'eau avait déjà été signalée par Barth et Goldschmidt. J'ai montré qu'un grand nombre de matières colorantes, renfermant de l'eau de cristallisation, possédaient la propriété de reprendre cette eau d'hydratation avec une grande rapidité lorsque, après les avoir desséchées, on les exposait à l'air.

Tel est le cas de l'acide libre de l'orangé-2, de la plupart des sels de la chrysoïne, du ponceau cristallisé et du bleu carmin (3).

1 *Badische Anilin & Soda Fabrik*, Br. Fr., 175 855; *Monit. Scient.*, 1888, p. 142.

2 *Bull. Soc. chim.*, p. 755, 1895.

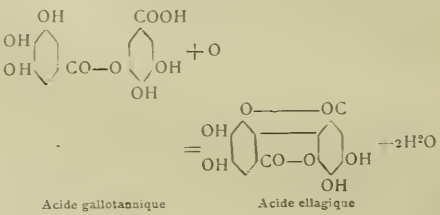
3 *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 872; 1901; *Rev. des Mat. color.*, 1902, p. 58.

L'acide ellagique est également une matière colorante, dont le pouvoir tinctorial est moins accentué que celui de la galloflavine. Les Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning l'ont introduit dans le commerce sous le nom de jaune d'alizarine en pâte.

J'ai identifié l'acide ellagique artificiel, que j'ai préparé avec le produit naturel extrait du divi-divi, par l'analyse des deux corps et de l'ellagate acide de potassium, la solubilité dans la pyridine, la réaction de Griessmayer (coloration rouge cerise avec l'acide nitrique nitreux), la formation de fluorène par distillation avec la poudre de zinc et enfin la formation et l'analyse des dérivés tétracétylés et tétrabenzoylés.

Le mode de formation de l'acide ellagique à partir de l'acide gallotannique confirme la constitution de l'acide ellagique établie par Graebe (1), qui est conforme à celle qu'Henninger avait adoptée dans le supplément de Wurtz. Les expériences de S. Perkin et Nierenstein (2) et Herzig et Pollak (3) s'accordent également avec cette formule. Il paraît donc établi que l'acide ellagique est bien la 2e anhydride de l'acide hexa-oxydiphényle-dicarbonique.

L'équation de formation de l'acide ellagique à partir du tannin est donc la suivante :



Elle donne une nouvelle confirmation de la formule de l'acide gallotannique, dans laquelle 2 molécules d'acide gallique se souderaient par l'intermédiaire d'un carboxyle et d'un hydroxyle. Cette formule ne permet cependant pas d'expliquer pourquoi les solutions de tannin pur sont douées du pouvoir rotatoire.

Je suis toutefois absolument d'accord avec Nierenstein (5) pour reconnaître que l'acide gallotannique pur n'est pas un glucoside. L'expérience suivante démontre que le tannin est bien uniquement constitué par un acide digallique : 200 grammes de soude caustique à 36° sont portés à l'ébullition dans une capsule un peu vaste, puis on verse lentement dans la solution bouillante 45 grammes de tannin pur, préparé par ma méthode, dissous dans 60 centimètres cubes d'eau. Il se manifeste une vive réaction, qui se calme dès que tout l'extrait tannique a été versé, on arrête l'ébullition, on étend de 200 centimètres cubes d'eau et neutralise par HCl. Par refroidissement, la solution se

1 *Ber.*, t. XXXVI, p. 212-215; 1903.

2 *Chem. Soc.*, t. LXXXVII, p. 1412-1430.

3 *Mon. f. Chem.*, t. XXIX, p. 263-280; 21 avril 1908.

4 *Chem. Zeit.*, t. XXXIII, p. 126; 2 1909.

prend en une masse d'aiguilles feutrées d'acide gallique que l'on essore à la trompe, lave avec une petite quantité d'eau froide et sèche à 40°. On obtient ainsi 52 grammes d'acide gallique cristallisé $C^7H^6O^5.H^2O$.

La théorie exigerait 55 gr. 6. Sans tenir compte des pertes dues à la solubilité de l'acide gallique dans les eaux-mères, le rendement atteint donc dans cet essai de dédoublement 93,5 p. 100 de la théorie.

Lyon, mai 1909.

(Travail effectué au laboratoire d'essais et recherches de MM. Vulliod, Ancel et Cie, teinturiers à Lyon.)

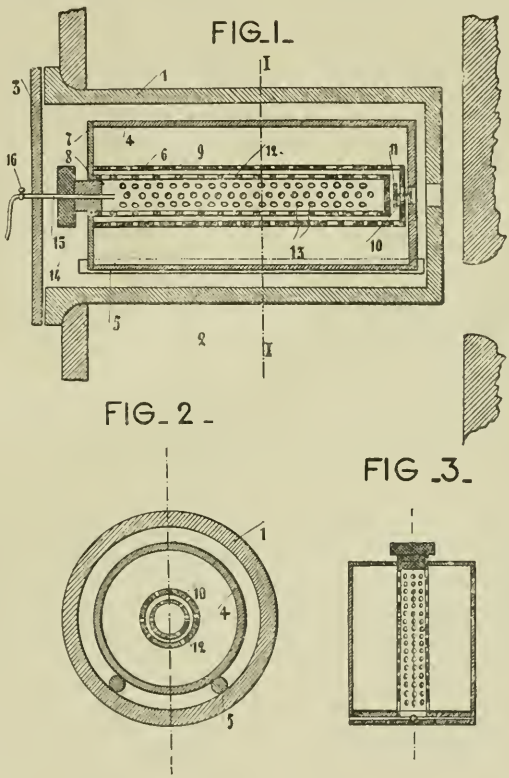
PERFECTIONNEMENTS DANS LA FABRICATION DES OUTREMERS ARTIFICIELS

Ces perfectionnements portent à la fois sur les dispositifs de la préparation des outremers et sur leur composition.

Le dispositif préconisé par M. Luciani et Battesti se caractérise par ce fait que les produits oxydants, au lieu d'être mêlés à la masse par brassage, après avoir été déposés sur la surface, sont introduits, au moment convenable, au centre même de la masse à l'intérieur d'un tube percé de trous dans lequel se produit, sous l'influence de la température, la réaction qui dégage l'oxygène.

Comme on le voit sur les figures 1 et 2, l'élément de four comporte une cornue 1 scellée dans la maçonnerie et disposée au-dessus du foyer 2 ; dans cette cornue, après enlèvement de la paroi 3, on introduit la cazette 4, que l'on fait glisser sur les briques rondes 5.

Au préalable, cette cazette a été déposée de la manière suivante : on l'a remplie, à mi-hauteur, avec les matières premières employées dans la fabrication du bleu d'outremer artificiel, puis on a mis en place un tube perforé 6, ayant un diamètre à peu près égal au cinquième du diamètre du récipient, luté dans la face antérieure 7 de la cazette, en regard d'une ouverture circulaire, ou de toute forme convenable 8 pratiquée dans cette face. Le tube 6 est percé d'une quantité de trous 9 de diamètre approprié. Une fois ce tube ainsi mis en place, on termine le remplissage de la cazette, de manière à ce que le tube 9 soit complètement noyé, en quelque sorte, au centre de la masse des matières premières, dans laquelle il forme ainsi un espace vide dont l'utilisation va être expliquée ci-après. Il y a lieu de remarquer que le fond du tube 6 est percé d'un orifice 10 pour le dégagement des gaz ; cet orifice peut être obturé par le tampon est poussé par le tube central 12, dont le rôle va être ultérieurement indiqué.



Appareil pour la préparation des outremers artificiels. Fig. 1, coupe de la cornue ; fig. 2, coupe II ; fig. 3, application à une cazette cylindrique.

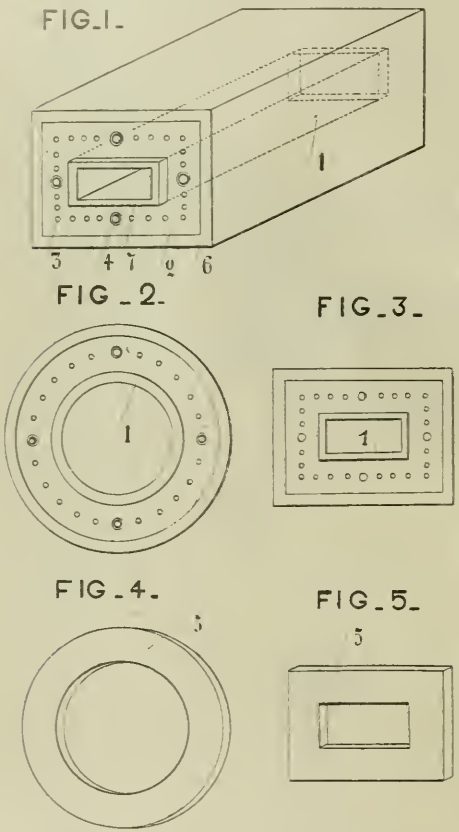
Une fois la cazette ainsi parée et introduite dans sa cornue, on met en place la paroi 3 et l'on commence le chauffage dans les conditions prévues par le procédé de fabrication adopté. Au moment où il y a lieu de procéder à une oxydation énergique de la masse, on enlève la paroi 3 et on introduit, par l'ouverture 8, à l'intérieur du tube 6, le tube perforé 12 percé de trous 13 ; le diamètre de ces trous est inférieur au diamètre des trous du tube 6 ; ce tube 12 est chargé des matières oxydantes convenables et il est obturé avec le bouchon 14, dont un congé vient prendre appui sur la paroi 7 de la cazette.

On conçoit aisément que l'oxygène, dégagé au cours de la réaction, qui prend naissance à l'intérieur du tube 12 sous l'effet de la température, passe par les trous 13 et 9 dans la masse à oxyder qu'il attaque simultanément, dans toutes ses parties, en passant du centre à la périphérie.

M. Luciani a, par la suite, modifié le dispositif

précédent en chauffant la masse de matières premières à la fois par le centre et par la périphérie, tout en oxydant au moment convenable la masse, en y pratiquant des canaux longitudinaux, par lesquels arrive l'air qui réalise cette oxydation.

Comme on le voit sur ces figures, au centre de la cazette est disposé un tube antérieur, prismatique ou circulaire 1, qui fait saillie à chaque extrémité dans



Appareils pour préparer les outremers artificiels.
Fig. 1, vue perspective de la cazette ; fig. 2, vue en bout ; fig. 3, vue en bout d'une cazette pneumatique ; fig. 4 et 5, plaques de bouchage.

les parois antérieure et postérieure 2 de la cazette.

Autour de ce tube, les parois sont percées d'une série de petits trous 3 et de quatre trous de plus grand diamètre 4.

Voici comment on met en œuvre les cazettes ainsi construites :

Après avoir rempli avec les matières premières pulvérisées l'espace laissé libre entre les parois de la cazette et le tube 1, on enfourne la cazette, après avoir préalablement bouché les trous 3 et 4 à l'aide de la plaque de bouchage 5, qui vient s'encastrer entre le rebord 6 de la cazette et la saillie 7 du tube 1 : dans ces conditions on comprend aisément que les matières sont chauffées à la fois des bords de la cazette vers son centre et des parois du tube 1 vers la périphérie, de telle manière qu'on peut dire que la chauffe est à la fois intérieure et extérieure.

Quand on le juge convenable, aux moments indiqués par l'expérience, on enlève la plaque de bouchage 5 et on introduit par les trous 4 des tubes ou barres en terre réfractaire, qui creusent dans la matière des canaux parallèles à l'axe de la cazette, canaux par lesquels, lorsqu'on retire ces barres ou tubes, arrive l'air extérieur, qui assure de cette manière une oxydation régulière de toute la masse : on accélère plus ou ou moins cette oxydation, en retirant plus ou moins complètement les tubes ou barres ; les petits trous 3 servent à permettre l'élimination des produits de la combustion.

Cette oxydation se fait avec avantage lorsque la température de la masse a atteint 1.200°.

D'après MM. L.-E. Nottelle et M. Corblet, l'indétermination de la formule chimique des outremers entraîne des errements et des incertitudes dans la fabrication industrielle de ce produit. Les procédés les plus divers sont employés dans les différentes usines pour la préparation. Mais les fabrications comportent jusqu'ici deux caractéristiques principales : l'élévation graduelle de la température du mélange, et la longue durée du chauffage.

Les auteurs ont trouvé une fabrication non assujettie à ces deux règles.

Les matières premières de fabrication, mélangées d'après les formules admises, sont tassées dans des creusets ou dans des moufles, pour laisser à la matière peu de contact avec l'air. Les creusets ou les moufles sont ensuite portés brusquement à une température variant de 600 à 700°.

Voici, à titre d'exemple, les proportions dans lesquelles peut se faire le mélange :

Silicate d'alumine hydraté, 30 à 40.
Sulfate neutre de soude, 10 à 20.
Carbonate neutre de soude, 15 à 25.
Soufre, 15 à 30.
Charbons ou résines hydrocarburées, 6 à 10.

Les creusets sont laissés à cette température jusqu'à la formation des sulfures et hyposulfites de sodium et d'aluminium. La masse prend alors au refroidissement une teinte brune verdâtre, avec quelques parties grises et vertes. Des prélèvements permettront de déterminer la fin de cette phase de l'opération, qui aura une durée variant de 1 heure à 3 heures, suivant la conduite du feu et les qualités et proportions du mélange.

On ménagera ensuite une aération légère de la masse, de façon que l'oxydation se fasse lentement, et on portera la température, après une heure ou deux environ, de 700 à 800° ou 900°. La masse sera alors mélangée, doucement d'abord, plus activement ensuite, pour lui permettre de s'oxyder par exposition de toutes ses parties à l'air.

Cette phase, qui durera de 2 à 4 heures, amènera

la masse au vert bleuâtre, avec formation d'un certain nombre de cristaux bleus.

On projettera alors sur la masse, soit en la laissant exposée à une température de 800 à 900°, soit en faisant descendre la température à 400 ou 500°, pour la porter ensuite rapidement à 800 ou 900°, des cristaux broyés de chlorate de sodium. On projettera le chlorate par petites quantités en agitant la masse.

Cette opération pourra ne pas durer plus de 10 à 15 minutes. On l'arrêtera dès que toute la masse sera transformée en bleu.

La masse oxydée sera retirée après une demi-heure de chauffe, pour être lavée et subir toutes les préparations finales que comporte la fabrication des bleus d'outremer : décantations, séchages, broyages, blutages, etc.

*
* *

MM. Nottelle et Corblet, en poursuivant leurs recherches, ont recherché s'il n'était pas possible de fabriquer un bleu sans l'aide des sels de silicium, par exemple, avec un mélange composé d'alun sodique, de foie de soufre sodique et de sulfure d'aluminium, réduits et oxydés successivement ou simultanément. Quoique n'ayant pu obtenir par ce procédé le bleu cherché, les inventeurs ont remarqué qu'en ajoutant ces matières, isolées ou mélangées, aux matières premières ordinairement employées dans la fabrication des outremers, on obtenait une couleur plus intense et un rendement supérieur.

On sait que les théories controversées sur la production des outremers admettent en général que la couleur est due à la formation de polysulfures, sulfites ou hyposulfites d'aluminium et de sodium ou les mélanges et combinaisons de ces diverses matières. Le silicium paraît jouer dans la formation de la couleur un rôle purement mécanique, le bleu formé pouvant en être chimiquement séparé, sans que sa teinte soit notablement altérée.

Les auteurs, dans leur brevet, signalent les deux mélanges suivants, qui ont donné des résultats satisfaisants.

1er mélange :

Silicate d'alumine	35
Charbon	10
Alun sodique	40
Colophane	8
Soufre	7
	100

2e mélange :

Silicate d'alumine	30
Alun sodique	15
Sulfate de soude neutre	10
Bicarbonate de soude	15
Soufre	19
Charbon	7
Colophane	4
	100

On obtiendra par ce procédé un produit supérieur à ceux actuellement obtenus par les procédés en usage et ce, avec un meilleur rendement.

L'ENSEIGNEMENT PRATIQUE EN GÉNÉRAL ET EN PARTICULIER CELUI DE LA CHIMIE ÉDUCATION ET RECHERCHE EN CHIMIE APPLIQUÉE (1)

Par M. le professeur R. MELDOLA (F. R. S.

(*Suite et fin.*)

Vous vous êtes mis en retard en prenant des jeunes gens dont l'éducation, à votre point de vue, est dans un état que les biologistes appellent un état de développement arrêté. Dans votre intérêt, et dans l'intérêt de l'industrie chimique, j'ose dire : je crois qu'il y a un vide entre l'enseignement préparatoire et le travail de l'usine, vide qu'il est du devoir des établissements d'éducation de combler.

La reconnaissance de ce principe est à la base de toutes les récentes discussions, sans souci de la catégorie d'écoles où l'enseignement supérieur doit être donné, sans souci de la nature précise de cet enseignement.

Laissez-moi déclarer d'abord, c'est d'ailleurs une opinion personnelle, que depuis nombre d'années j'ai eu cette idée, que l'usine n'est pas l'endroit convenable pour commencer l'enseignement technologique.

Cela, je le sais, est en opposition avec les vues de certains professeurs, qui défendent l'idée de la suffisance en soi, de l'éducation purement scientifique.

Beaucoup de professeurs, soutenant cette idée, ont déclaré explicitement que si un étudiant a reçu une éducation complète en ce qui concerne la méthode scientifique et l'habitude de penser, la partie technologique de son instruction devient une chose aisée.

Il me semble que ces professeurs font bon marché d'un sérieux problème d'éducation ; ils n'estiment pas à leur valeur les besoins de la technologie chimique. La chimie manufacturière est un art aussi bien qu'une science, et un art tellement complexe, comportant des responsabilités si lourdes, si on l'aborde sans y être suffisamment préparé, que l'étudiant, qui n'a appris que de la science, est à tous égards un simple novice. Je sais bien qu'on cite des cas où un étudiant, n'ayant reçu qu'une éducation scientifique et entrant dans l'industrie, s'est révélé de suite comme un sérieux technologiste.

On se sert quelquefois d'exemples de cette sorte pour prouver la toute-puissance de la science pure. Si j'en crois mon expérience, ces cas sont tout à fait exceptionnels, et quand on les examine, on s'aperçoit ou qu'on est tombé par hasard sur un génie technologique, ou que l'usine était préalablement pourvue d'un personnel susceptible de mener à bien les idées du chimiste scientifique.

L'apparition isolée de ce rare mélange de qualités scientifiques et technologiques ne peut pas servir à justifier l'omission de tout enseignement technologique dans les institutions techniques. J'ai prêché si

(1) Voir *Revue générale des Matières colorantes*, n° 153, du 1er septembre 1909, p. 266.

longtemps cette doctrine d'un enseignement supérieur, nécessaire avant d'entrer à l'usine, que j'éprouve un vif plaisir à citer un passage d'une adresse de notre ancien président le docteur William H. Nichols, à la Société chimique américaine, adresse à laquelle j'ai déjà fait allusion.

Parlant de la mécanique appliquée à la chimie, le docteur Nichols dit:

« Il y a trente ou quarante ans, ce qui concernait cette question était presque exclusivement l'œuvre d'hommes pratiques, formés dans les usines, dont les déductions étaient le fruit d'une expérience que ne soutenait pas la théorie. C'était un peu primitif, mais assez bon au point de vue pratique, puisque chaque industriel était « logé à la même enseigne ».

« L'apparition de l'homme formé dans les écoles changea tout cela, et l'ingénieur sans instruction fut peu à peu relégué à l'arrière-plan, et cela pour des raisons évidentes.

« L'avantage qu'avait le premier était sa connaissance de la théorie chimique, son désavantage était son manque absolu de connaissances mécaniques, qui eussent pu le rendre capable d'appliquer pratiquement ses connaissances théoriques.

« La théorie valait plus que la mécanique non soutenue par elle, car les capacités pratiques pouvaient s'acquérir et permettre ainsi à la théorie de sérieuses applications... ... Dans les usines chimiques où l'on se propose d'atteindre les applications les plus élevées de la théorie, la chimie doit diriger et la mécanique être sa fidèle servante. Si le chimiste peut être aussi un ingénieur, tant mieux, et il n'en pourra que mieux faire donner tous ses fruits à la théorie. »

Je ne donne que cet extrait, mais je recommande toute l'adresse à l'attention des professeurs et des industriels. La considération accordée à l'enseignement des écoles en Amérique est due probablement à ce que, par elles, l'industrie chimique s'est élevée au-dessus de l'empirisme et placée sur des bases scientifiques.

Lorsque, par conséquent je m'élève contre cette idée que l'usine est un terrain convenable pour former l'étudiant au début de sa carrière technologique, c'est que j'ai en vue certaines considérations, que je pense pouvoir vous soumettre en toute simplicité.

Nécessité et nature d'un Enseignement supérieur.

Tout d'abord, par ce que je sais de l'état de choses existant dans quelques-unes de nos usines chimiques, je considère qu'il serait malheureux qu'un jeune homme entrât dans de telles usines, avec l'idée qu'il va y devenir un technologiste consommé.

Si son instruction l'a familiarisé avec ce qui se passe ailleurs, dans la même branche d'industrie que celle où il vient d'entrer, il peut déclarer en toute justice que son début en technologie est bien triste; et même l'éducation qu'il a reçue au collège lui permet de se rendre compte qu'il est au milieu d'un matériel antique, ou qu'il doit employer des procédés imparfaits ou même tombés en désuétude.

Dans de telles conditions, la continuation de son éducation de chimiste industriel, au lieu de constituer un perfectionnement, pourrait être regardée comme un retour en arrière.

Au lieu de passer directement du cours préparatoire du collège à l'usine, il pourrait atteindre une instruction plus élevée en continuant son éducation au collège.

Tel est l'état de choses au point de vue de l'éducation technique.

Je n'oserais pas supposer que les conditions que je viens d'indiquer sont celles qui dominent dans nos usines chimiques, au moins je l'espère.

Mais, les plus patriotes de nos industriels, même les plus aveuglés par le patriotisme, ne pourraient nier qu'il y a des usines qui ne sauraient être regardées comme de bons terrains pour se former à la technologie chimique. Même dans celles des usines où existent de meilleures conditions, mettons même les meilleures, il est permis de douter qu'il soit désirable qu'un étudiant, qui n'a reçu qu'une instruction préparatoire, commence trop vite à se spécialiser. J'attire votre attention sur ce côté de la question, au point de vue de l'éducation.

Les industriels doivent croire à notre désir de leur fournir ce qu'il nous est possible de produire de mieux dans les conditions que j'ai révélées dans la présente adresse. Nous leur demandons, de plus, de croire que le mobile de notre œuvre est le même que celui qui les guide : le progrès de l'industrie chimique auglaise. Quelques-uns de nous essaient de réaliser ce programme du côté de l'enseignement, d'autres du côté de la recherche. A bien peu il est donné d'être placés dans des conditions assez favorables pour provoquer le progrès dans les deux voies à la fois. Ils seraient plus nombreux à beaucoup près, si nos institutions enseignantes étaient convenablement organisées ; mais cela se rapporte à ce sujet général, du gaspillage de la faculté de recherche dans notre pays, sujet que j'ai traité il y a deux ans.

Cependant, la majorité des professeurs connaissant les besoins de l'industrie chimique, admettra que le curriculum préparatoire, même si on l'exécute en entier, laisse l'étudiant en présence d'un horizon de connaissances bien étroit.

Notre étudiant n'est qu'un jeune homme de 18 ou 19 ans qui se trouve dans la période de sa vie où les impressions sont les plus vives. S'il entre de suite dans une usine, ses vues sont bientôt limitées, du fait même de ses occupations, aux besoins de sa propre industrie... En un temps relativement court, il se met résolument à suivre un sentier tracé, il est tout prêt à devenir un simple routinier, utile, sans doute, immédiatement à son patron, mais manquant de cette plasticité intellectuelle et de cette nature expansive dont dépend le développement futur de son industrie.

Je soutiens que ce n'est pas là la meilleure espèce de technologiste qu'il faille former dans les usines, si l'on a en vue la prospérité future de nos industries chimiques. Nous connaissons trop bien le danger mortel de suivre l'ornière ; quelques années de spécialisation, à la suite d'un enseignement général trop étroit, produisent cette sorte d'homme, qui non seulement ne reconnaît même pas les progrès accomplis dans son propre domaine, mais qui, en prenant de l'âge, devient généralement l'ennemi de tout ce qui touche à l'innovation. C'est cette sorte d'homme qui a paralysé beaucoup de nos industries dans le passé, et c'est pourquoi nous demandons l'extension de la période d'enseignement du collège, parce qu'elle constitue une discipline éducative. Il nous faut mettre dans les usines des jeunes gens aux vues larges et à l'esprit plastique ; des hommes qui, en raison de leur culture scientifique, sont capables de suivre le progrès de la recherche et d'apprécier toutes les découvertes touchant même de loin leur industrie. Nous prétendons que l'industrie chimique a besoin des services d'hommes qui ne sont pas seulement des élèves capables, susceptibles de s'assimiler rapidement la technique des opérations faites dans les usines, mais aussi susceptibles d'enseigner l'industrie, si besoin est. Il nous faut ajouter à vos res-

sources des hommes qui doivent non seulement être à même de conduire vos fabrications, mais encore être pénétrés de l'esprit de progrès. Si je puis oser cette comparaison, je dis que vous avez besoin dans vos usines de chimistes « dynamiques » et non pas « statiques ».

Je soutiens que le meilleur moyen pour atteindre ce résultat est d'élargir la base de l'éducation technique, en insistant sur l'extension de l'enseignement après le degré préparatoire.

Vous pouvez peut-être vous assurer le concours de chimistes industriels à bon compte, en les prenant chez vous alors qu'ils sont incomplètement formés, mais nous pensons qu'à la longue vous verrez que cela constitue une fausse économie.

Si les industriels et les professeurs arrivent à s'entendre sur ce point, nous pensons qu'un grand pas aura été effectué dans la voie de l'éducation technique, l'un des plus grands pas qui aient jamais été faits dans notre pays. Sans conteste, la violente concurrence que nous éprouvons en ce moment comme nation industrielle, et qui forcément deviendra plus vive encore avec les progrès de la découverte, a sévi d'une façon particulièrement rude sur beaucoup de nos industries chimiques.

L'idéal que nous nous efforçons d'atteindre a été, je crois, exposé assez clairement par le rapport ci-dessus.

Jusqu'à quel point pouvons-nous ou serons-nous à même de le réaliser dans l'avenir ? Cela dépend beaucoup de l'appui que nous recevrons des représentants de l'industrie chimique. La responsabilité qu'encourent nos industriels, relativement à l'avenir de l'industrie chimique dans notre pays, est assurément très grave. Cet avenir, croyons-nous, dépend en fin de compte du développement de l'éducation et du progrès de la recherche en chimie pure et en chimie appliquée. Je n'ai pas l'intention de parler d'autorité sur cette question économique des plus embrouillées : les causes du progrès ou du déclin de l'industrie, mais en ce qui concerne l'industrie chimique, je crois exprimer l'opinion des professeurs en général, en disant que la réglementation fiscale, la législation des brevets ou toute autre influence extérieure qui peuvent toucher de près ou de loin à notre cause commune, ne sont que des considérations secondaires. Nous croyons que les premiers facteurs de la prospérité et du progrès sont la découverte et l'invention, et comme l'état d'esprit qui développe ces facteurs résulte de l'éducation au sens le plus large, nous plaçons la question de l'éducation au premier rang de toutes.

De là à admettre que l'instruction de nos chimistes industriels, telle qu'elle est faite actuellement, nous fait descendre vivement de notre idéal, il n'y a qu'un pas. C'est pour cette raison que j'attache tant d'importance aux discussions récentes. Les professeurs et les industriels, ou tout au moins un nombre considérable d'entre eux, semblent se rendre compte maintenant que le développement de l'instruction technique est une nécessité urgente.

Les discussions se résolvent en principe en une question de voies et de moyens pour atteindre la fin désirée. Toutes les propositions faites relativement à cet enseignement supérieur ou complémentaire, depuis l'adresse du docteur Beilby, en 1899, jusqu'aux dernières contributions parues dans notre journal, ont considéré comme hors de doute que cet enseignement doit avoir un caractère technologique. Beaucoup d'orateurs et d'écrivains l'intitulent : *Chemical-engineering* (art de l'ingénieur chimiste), et quelques-uns y ajoutent la partie commerciale ou la partie économique de l'industrie chimique.

Je n'ai pas l'intention de traiter cette dernière partie du sujet, je n'en ai pas le temps ; mais, à part les questions de détail concernant les curricula technologiques, il est clair que l'industrie chimique se prononce contre la pure suffisance de l'enseignement purement scientifique.

Je suis de cet avis, mais si j'adhère sur ce point aux vues des industriels, il ne faut pas croire que je considère le problème de l'éducation comme résolu par cela même.

Si l'on admettait que l'éducation scientifique préparatoire, suivie d'un complément technologique, est tout ce qu'on peut désirer, je me déclarerais opposé à cette façon de voir, parce qu'alors il n'y aurait pas la place pour un enseignement scientifique complémentaire. Cela me paraît un grave oubli. L'étudiant n'est pas au bout de ses études après trois ans de cours, même s'il possède son B. Sc. (Baccalauréat scientifique). Si c'est un étudiant de l'Université, il peut atteindre à un plus haut niveau et faire preuve de personnalité par un travail de recherche originale. C'est là, en vérité, un bon principe, généralement reconnu maintenant. Dans quelques universités, le travail original dans une branche de la science appliquée entre en ligne de compte, et c'est là également un principe salutaire.

Ma prétention est et a été pendant plus d'un quart de siècle, que le développement de la faculté de recherche est une chose aussi importante dans l'éducation du chimiste industriel, que dans celle du chimiste académique, qui se prépare au professorat.

Par suite, dans cette période supplémentaire qui suit l'enseignement préparatoire, il faut favoriser le travail de recherche.

Il n'y a pas d'institution, quelle que soit son rang, préparant des chimistes pour nos usines, qui fasse son devoir envers l'industrie chimique si elle ne permet pas à l'étudiant de faire de la recherche. C'est la seule chance qu'il ait d'en faire durant ses études. Je ne vois pas le moyen qu'il rencontre cette chance ailleurs. L'étudiant moyen n'est pas mûr pour la recherche s'il n'a pas achevé ses études préparatoires. Je ne crois pas qu'on obtienne quelque chose en faisant faire de la recherche à un étudiant qui n'y est pas préparé, mais j'insiste pour qu'il soit donné l'occasion d'en faire à tout étudiant qui est suffisamment instruit. Peu importe en général que ce travail soit de chimie pure ou de chimie appliquée, c'est le principe de la recherche considéré comme discipline éducative qui est à recommander. Il peut y avoir des cas où l'étudiant est préparé pour quelque industrie spéciale ; dans ce cas sa recherche portera sur son travail futur, ce sera une investigation dans une partie de la chimie appliquée. Mais des points de cette sorte sont subordonnés au principe général. Le genre de recherches dépendra naturellement beaucoup du genre de travail accompli dans l'institution et de l'atmosphère spéciale créée par le corps enseignant.

Comme quelques industriels pourraient mettre en doute la nécessité de la recherche comme partie de l'enseignement technologique supérieur (je ne pense pas que les professeurs me contredisent), il est peut-être désirable d'exposer d'une façon assez complète quelle est exactement notre situation. Comme expression typique d'opinion venant d'un industriel, je vous citerai un passage de l'adresse récente de M. Beilby à l'Association des institutions techniques. Après avoir insisté sur la nécessité de créer une atmosphère de recherche dans les écoles techniques il poursuit en disant :

« Je ne prétends pas que la recherche soit un élément

nécessaire et désirable dans l'éducation de tous les étudiants, car je n'en suis pas encore convaincu. En vérité, j'ai cette impression, qu'on a fait sérieusement du tort aux étudiants et aux individus possédant des titres universitaires et figurant parmi les moins doués que j'ai rencontrés, en les encourageant dans cette idée que la recherche originale est du devoir de tout étudiant en sciences. Ce travail de pionnier ne saura jamais être fait par des hommes médiocres. »

Il semble que ces paroles sont absolument opposées aux idées que j'ai mises en avant tout à l'heure. En réalité, cependant, il n'y a aucune divergence entre nous. Ayant eu l'occasion de discuter sur ce point avec M. Beilby, j'ai appris que, comme moi-même, il avait en vue, disant cela, le travail de recherches prématuré des étudiants encore occupés à leur instruction préliminaire. Il admet avec moi que la recherche, ou du moins l'occasion de faire de la recherche, doit être donnée durant l'enseignement supérieur.

C'est là toute ma prétention.

Il serait superflu, je crois, que je vous redise encore les arguments qui plaident en faveur de la recherche au point de vue de la discipline éducative; je ne pourrais que réitérer l'expression de mes vues, exposées sans cesse durant toute ma carrière d'éducateur. Mais la portée de la recherche chimique dans la question que nous considérons, l'éducation des chimistes industriels est un sujet sur lequel il y a plus à dire. On a déclaré que si nous devons faire pour notre futur works-chemist quelque chose de plus que de lui donner une instruction générale préparatoire, c'est de le mettre à même de montrer quelle étoffe il y a en lui, en lui donnant, dans la période avancée de son instruction, un travail qui demande l'emploi de ses connaissances, de son originalité, des ressources qu'il peut posséder.

Il s'agit là de la recherche, qu'elle conduise ou non à des résultats d'importance suffisante pour être publiés. Dans le cas où la recherche est un moyen d'éducation, c'est la discipline et non le résultat final qu'il faut avoir en vue. Il y a eu une vaste confusion sur ce point. Quelques professeurs qui décrient ce travail de recherche ont argué que la publication d'un mémoire original est le seul critérium du succès et si l'on n'obtient pas ce résultat, c'est la faute de la méthode.

Ils ont confondu cette sorte de travail, que nous sommes en droit, raisonnablement, d'attendre des maîtres et des professeurs, avec ce travail de recherche pour l'instruction des étudiants, qui peut conduire à des résultats, publiables ou non.

Même un résultat négatif, obtenu dans un essai sérieux tenté pour résoudre un problème particulier, a sa valeur en matière d'éducation. Par conséquent, je le répète, il faut donner une chance à chaque étudiant. C'est l'occasion — la seule qu'ait le professeur, vraisemblablement, de discerner pour l'industrie chimique cette faculté particulière qui, à notre point de vue, est d'une extrême importance.

Nous savons tous que cette qualité : l'originalité est rare, et c'est là un des arguments les plus sérieux qu'on puisse invoquer, pour donner aux professeurs les moyens de distinguer, parmi leurs élèves, ceux qui en sont doués de ceux qui ne le sont pas. Ce n'est qu'en donnant à tous les élèves la même chance d'arriver que nous pouvons déterminer lequel d'entre eux s'élève au-dessus de la médiocrité et peut par conséquent devenir un chercheur.

La nécessité de fournir ce moyen d'appréciation apparaîtra plus clairement, quand j'aurai fait remarquer que la faculté de la recherche n'est pas nécessairement associée à l'aptitude à s'assimiler des connaissances ou à passer des examens. Nous connaissons tous des élèves qui furent brillants durant leurs études préparatoires, et qui furent médiocres ou nuls quand il leur fallut faire preuve d'originalité. Nous pourrions nommer aussi des chercheurs brillants qui dans leurs études préparatoires ne firent pas preuve d'une évidente supériorité. L'enseignement supplémentaire supérieur ou technologique devrait être à l'industrie ce que l'enseignement donné à ceux qui ont conquis leurs grades universitaires est à la chimie « académique »; il devrait nous permettre de bien distinguer les aptitudes de chacun. Certains seraient jugés capables de devenir des chimistes de recherche, un plus grand nombre deviendraient des chimistes technologistes.

J'ai peine à croire que mon plaidoyer, qui tend à faire reconnaître, d'une façon générale, la recherche comme règle d'instruction, conduira à un résultat immédiat. Nous allons lentement, et pas toujours sûrement, dans notre pays. On dira que c'est impraticable, que c'est un idéal qui ne peut être réalisé dans les institutions techniques.

Il est possible qu'il en soit ainsi, si l'on considère et la façon dont sont organisées à présent la plupart de ces institutions, et la situation présente de l'éducation technique en matière chimique. C'est possible, quand on songe que ce n'est qu'avec la plus grande difficulté que nous avons pu faire reconnaître comme nécessaire un cycle de trois années pour l'enseignement préparatoire. C'est peut-être, en effet, dans de telles conditions, un idéal difficile à réaliser. Mais il nous faut formuler cet idéal, quand ce ne serait que pour l'avenir. Il y en a tant, malheureusement, de ces projets concernant l'enseignement supérieur, qui n'ont pas été réalisés, qu'en en ajoutant un ou deux on ne s'apercevra pas sensiblement de l'augmentation.

Je suis assez âgé pour me rappeler le temps où il était possible d'arriver aux plus hautes distinctions universitaires sans autres bagages que de l'érudition, sans faire la moindre preuve qu'on était capable d'étendre vers l'inconnu les bornes du sujet dont on s'occupait.

Si l'on a remédié beaucoup à cet état de choses dans le monde universitaire, combien est-il plus nécessaire d'y remédier dans le champ pratique de l'industrie chimique.

Si les industriels admettaient ce point de l'éducation technique, ce serait encore un grand pas de fait ; l'enseignement et l'industrie y gagneraient.

Tout d'abord laissez-moi vous rappeler la plainte que j'ai formulée il y a deux ans contre nos modernes institutions techniques en général. Je les accusais de n'avoir rien fait qui soit digne d'elles en tant que centres de recherches, ayant en vue, en disant cela, leur personnel enseignant. Il est peut-être nécessaire de faire remarquer qu'à ce moment je m'occupais évidemment, uniquement de la question de la recherche purement scientifique, et non pas de la recherche en chimie appliquée. Le professeur W. M. Gardner, dans son adresse à la section du Yorkshire en novembre dernier (1), l'a exposé très clairement, mais je suis heureux de l'occasion qui se présente de vous en parler à nouveau, parce qu'un distingué ancien président de l'*Association of Technical Institution* s'est mépris sur mes paroles. Il défendit alors ces institutions, en disant qu'elles s'occupaient de recherches industrielles qui n'étaient pas publiées (2).

1 *Journal of the Society of chemical Industry*, vol. XXVIII, p. 13, janvier 1909.

2 *Education*, 6 mars 1908, vol. VIII, p. 185.

Qu'il en soit de même ou non pour la chimie industrielle, c'est une question qui intéresse particulièrement notre Société, et que je me propose de traiter plus tard.

En ce qui concerne la recherche en chimie pure, je suis extrêmement heureux de déclarer, en passant, que l'on voit des signes très nets de progrès, depuis mon adresse à la Chemical Society. Une des raisons qui font que la recherche chimique, soit pure, soit appliquée, n'a pas eu dans les institutions techniques la place que nous désirons qu'elle y occupe, c'est que les industriels ne se sont pas prononcés à ce sujet. Peut-être ne croient-ils pas à son efficacité instructive? peut-être aussi n'ont-ils pas suffisamment examiné la question pour se permettre d'exprimer leurs vues?

De toutes façons, c'est d'eux que nous attendons un secours, et si ceux des industriels qui sont de mon avis faisaient leur profession de foi, cela aurait plus d'importance pour relever le niveau de l'enseignement chimique industriel que toutes les objurgations ou les déclarations venant des professeurs.

Parlant librement au nom de ces derniers, je dis que nous avons la sensation d'avoir prêché dans le désert pendant bien des années.

J'ai plaisir à constater que le docteur Beilby, dans sa récente adresse, s'est prononcé sans ambiguïté en faveur du développement des institutions dans le sens désiré. Je dirai plus, je dirai que si ces institutions ne donnent pas à leur personnel, aussi bien qu'à leurs étudiants déjà avancés, les moyens de travailler dans ce sens, elles manquent à leur mission d'établissements d'instruction. Je crains que le fait de voir sortir chaque année des étudiants qui n'ont pas été au delà d'un enseignement préparatoire, n'ait un effet déprimant sur le personnel enseignant, qui ne peut s'empêcher de penser qu'il faut atteindre un niveau d'éducation plus élevé si l'on veut que son travail ait un effet sérieux sur l'industrie chimique. Nous sommes excusables si nous montrons parfois des signes d'impatience, quand après vingt ans, ou à peu près, d'éducation technique nous travaillons toujours à l'œuvre préparatoire, sans rien faire pour l'enseignement « technologique » au sens que nous lui donnons ici (1).

Si l'on nous demande maintenant ce que comporte, au point de vue pratique, l'admission de notre principe, je dirai qu'il s'agit simplement de donner à l'étudiant, qui a terminé ses études préparatoires, le moyen de travailler à la recherche, suivant ce qu'en penseront ses professeurs. Je ne prétends pas que tous les étudiants soient doués des qualités requises, mais je n'hésite pas à déclarer que ma longue expérience m'a fait croire que ces qualités se rencontrent beaucoup plus fréquemment qu'on ne le suppose d'ordinaire.

Si ce que je crois est exact, il s'ensuit qu'en oubliant la recherche dans nos programmes d'éducation, on a causé pour l'industrie la perte d'une sorte de technologistes qui nous est particulièrement nécessaire, de cette sorte d'hommes habitués à penser scientifiquement et formés par la plus efficace de toutes les méthodes. Il peut y avoir de bons technologistes sans originalité, ce sont des hommes de routine, menant nos usines de la façon la plus heureuse; et nos établissements d'instruction n'auraient pas de mal à nous les fournir. Mais l'homme de la routine ne rend de services que quand les conditions restent invariables. Que les procédés auxquels il est habitué changent, par suite de découvertes récentes, ou soient remplacés par des procédés plus nouveaux ou meilleurs, l'homme de la routine est desemparé.

S'il était entré dans l'usine avec l'habitude de ce qu'on appelle la méthode scientifique, il serait plus à même de faire face à ces conditions changeantes; si au contraire ses facultés n'ont pas été développées dans ce sens, ses chances de se tirer d'affaire dans ces changements de conditions sont réduites à peu de chose.

Il nous faut, dans l'industrie chimique, employer des chimistes qui ne se laissent pas démonter par la violence de la lutte, et ce n'est pas l'instruction seule qui armera de tels hommes : il leur faut, avec l'instruction, une faculté spéciale, et l'exercice de leur originalité, guidé avec habileté durant la période de leurs études, est la seule méthode pour développer cette faculté.

Ceux à qui il est donné d'entreprendre cette œuvre pourraient rapidement classer les élèves suivant leur degré d'originalité, et je ne crois pas que, parmi les étudiants déjà avancés, il y en ait beaucoup qu'on doive rejeter comme n'ayant pas du tout la faculté de la recherche.

Lorsque nous réclamons l'introduction de la recherche dans le curriculum supérieur, il faut comprendre nettement que nous ne pensons pas au chimiste de « recherche » tel que je l'ai défini ici. Je le range dans une autre catégorie. Nous n'avons en vue maintenant que l'instruction supérieure du works-chemist et l'importance qu'il faut attribuer à la recherche dans cette instruction. L'état de choses actuel dans les institutions d'éducation, que nous aurions à envisager si ce principe extrêmement important était admis, n'est pas nécessairement très alarmant.

Si l'on admettait qu'un enseignement supérieur, complémentaire à l'enseignement préparatoire, est nécessaire, si de plus on admettait que la science doit faire partie de cet enseignement supérieur, alors le travail du laboratoire, vers la quatrième année d'études, pourrait comprendre des recherches expérimentales en chimie pure ou en chimie appliquée. Si alors dans de telles conditions un étudiant se révélait avec des dons naturels propres à en faire un chercheur, ce serait l'homme dont il faudrait faire un chimiste de recherches.

Mais, quelle que soit en fin de compte la carrière de l'étudiant, qu'il soit susceptible ou non de se vouer à la recherche industrielle, l'expérience qu'il aurait acquise serait telle, qu'il rendrait à l'industrie des services d'un ordre beaucoup plus élevé que s'il n'avait jamais acquis cette expérience.

Si, comme il arrive bien fréquemment, après son entrée à l'usine, il n'a pas l'occasion d'effectuer des recherches pour son industrie, du moins la façon scientifique dont il comprend son sujet aura été élargie de telle façon, qu'il pourra mieux apprécier les progrès faits par les autres, faire acte de chef ayant l'intelligence des choses scientifiques, notant telles découvertes qui se rapportent à son travail ou menaçent d'affaiblir la situation de son usine.

Seul l'homme qui s'est occupé de recherches peut se rendre compte de la portée de la recherche, soit au point de vue purement scientifique, soit au point de vue industriel.

C'est pour produire de tels works-chemists, dans nos institutions d'éducation, que nous avons besoin de l'appui des industriels.

Il est assez évident, d'ailleurs, que les institutions elles-mêmes bénéficieraient énormément de cette élévation au grade d'écoles de recherche, mais cette considération est un des points se rapportant à la question très générale de nos ressources en matière d'éducation.

1 Voir le *Photographic Journal* de cette année, p. 152, mémoire lu devant la Royal Photographic Society.

Ce sera peut-être donner une forme plus définie à ma demande d'extension de la période d'instruction au delà du cours préparatoire, que de la poser d'une façon concrète.

Si l'on admet que l'on doit continuer l'enseignement chimique dans un curriculum avancé, quelle espèce de chimie y doit-on comprendre ? Par expérience, je dis que l'on doit développer ce qu'on a exclu du cours préparatoire, faute de temps ou pour d'autres raisons. Entre autres sujets je vois : l'analyse des gaz, spécialement des gaz « techniques », l'analyse des combustibles, la théorie et l'usage des instruments de physique employés en chimie, tels que le pyromètre, le calorimètre, le photomètre, le polarimètre, le spectroscope, le réfractomètre, le viscosimètre, le colorimètre, etc... Il n'est pas nécessaire d'insister sur ce point, tous les professeurs savent à quoi s'en tenir. J'en ai parlé simplement pour faire voir quel vaste champ est ouvert à un enseignement complémentaire dans le laboratoire, après qu'on a posé les fondements préliminaires.

Quelques-uns des travaux ci-dessus peuvent être faits au cours de la troisième année, mais il n'est pas possible d'aller très loin, alors que d'autres sujets réclament également l'attention au laboratoire et à l'amphithéâtre.

La technologie chimique considérée comme sujet d'éducation.

Nous éloignant maintenant du côté scientifique de l'enseignement supérieur, il nous faut considérer la question de l'enseignement technologique.

On peut regarder cette question comme une des plus importantes dont aient à s'occuper les professeurs et les industriels. Son importance ne fait pas de doute, bien qu'on l'ait négligée autrefois ; et, qu'on l'avoue, ou qu'on le reconnaisse tacitement, elle est à la base de toutes les discussions qui eurent lieu récemment et autrefois. Mais, en dépit de son importance, ce sujet ne peut faire l'objet, ici, d'une étude détaillée, car actuellement ce qui nous occupe, c'est uniquement une question de principe. Si le principe est admis, les détails ne présenteront pas de difficulté. Pour moi, un des côtés les plus encourageants des discussions récentes qui eurent lieu en province, est, qu'en général, l'opinion semble favorable à un tel enseignement. Les propositions sont venues, il est vrai, surtout du côté universitaire, mais cela n'a pas d'importance. Nous sommes arrivés à un tournant de l'histoire ; et les professeurs purement académiques qui se sont prononcés en faveur de la suffisance de la science pure, comme préparation à l'industrie chimique, doivent bien se mettre dans l'esprit que les industriels, dans leur ensemble, sont contre eux. Ils doivent prendre note de ce fait, que la majorité des professeurs qui ont pris part à ces discussions, qu'ils appartiennent aux universités ou aux institutions techniques, ont admis, ou ont déclaré sans hésitation, qu'un enseignement technologique, qui crée une liaison entre l'enseignement préparatoire et le travail de l'usine, est une nécessité de notre temps. Je ne saurais trop insister sur l'importance de cette opinion, parce que, il faut bien se le rappeler, on n'a rien fait dans ce pays pour combler cette lacune. C'est là le point le plus faible de toute cette machine d'éducation que nous avons essayé de mettre en marche dans le but de former des chimistes techniques.

Tous les essais que nous avons fait pour aller dans cette direction, ont été plus ou moins paralysés par les professeurs qui se sont déclarés en faveur de la science pure, et par les industriels qui ont dit qu'il était impossible d'enseigner la technologie dans les écoles.

Du moins, la lumière pénètre dans ce domaine obscur et une petite discussion ultérieure aidera à chasser plus complètement les ténèbres.

On commence à s'apercevoir que, quand on s'occupe de l'éducation technique du works-chemist, c'est en vérité de l'enseignement technologique dont on veut parler. Il est remarquable que nous ayons été si longs pour en arriver là. J'ai indiqué les causes principales, il me faut seulement ajouter qu'une énorme perte d'énergie a été le résultat que nous avons obtenu, en concentrant notre attention d'une façon trop étroite sur le côté scientifique de l'enseignement: côté qui peut être traité par tout établissement d'instruction ayant le personnel et le matériel convenables, et qui ne demande pas à être discuté spécialement si, comme maintenant, la nécessité en est reconnue.

Je me permettrai de vous rappeler que dix ans se sont écoulés depuis que la question de l'enseignement technologique a été discutée en Allemagne ; dix ans, depuis le moment où j'ai essayé — sans succès, il faut bien en convenir — de stimuler l'action dans notre pays, en appelant l'attention sur ce qui se faisait ailleurs.

Maintenant, nous sommes à même, je crois, de regarder en face cette question de la technologie chimique dans les établissements d'enseignement, cette terreur de certains professeurs.

Que signifie au juste cette expression ?

La réponse a été faite maintes et maintes fois, je ne puis que paraphraser les premières déclarations.

Cela veut dire : généralisation de l'art de l'ingénieur chimiste. Cela ne veut pas dire : technique d'une industrie déterminée, mais connaissance des principes chimiques, physiques et mécaniques sur lesquels sont basés la construction et l'emploi des machines et du matériel usités généralement, sous des formes variables, dans toutes les branches de l'industrie chimique. C'est un sujet complexe, comportant de la mécanique pure, comme par exemple la production et la distribution de l'énergie ; de la mécanique spécialisée comme la nature, l'origine et les propriétés des matériaux employés dans la construction de l'installation chimique. C'est sans son aspect pratique le développement et l'extension de cet enseignement chimique « technicalisé » comprenant un élément économique dont j'ai demandé l'introduction à un degré élémentaire dans l'enseignement préparatoire. C'est l'extension et l'élaboration à un degré plus élevé du travail de laboratoire. Ce n'est pas la mécanique appliquée à la chimie, au sens étroit, parce qu'en général on entend par là la construction et l'emploi des machines de l'usine. C'est l'addition à l'enseignement purement chimique de la connaissance des principes de la construction et de l'usage du matériel qui rend capable le works-chemist de travailler intelligemment avec les ingénieurs ou, s'il doit se trouver dans une usine qui n'a pas d'ingénieur, de dessiner et de faire marcher lui-même le matériel ; c'est l'addition d'une branche de la mécanique spécialisée à la compréhension scientifique des principes de la chimie.

Quelques éducateurs voudraient y ajouter un enseignement des principes de certaines opérations commerciales, comme la comptabilité de l'usine, les frais de main-d'œuvre, etc. Je ne vois aucune objection à cela, si on trouve du temps pour le faire. Le but général est de préparer l'étudiant à la technologie spéciale de l'industrie dans laquelle il se trouve.

Tel est le développement de l'éducation, qui a été soumis une fois de plus à l'examen des industriels : tel est l'enseignement technologique chimique qui a été discuté en Allemagne il y a 10 ans, et qui a été développé

récemment en Amérique. Si, comme nous le croyons, nous professeurs, c'est vraiment un besoin de l'instruction de notre temps, il faut que les industriels le disent, il en résultera une impulsion dans l'œuvre des universités et des écoles techniques. Si ce principe n'est pas admis, que la voix de l'industrie chimique se fasse également entendre. Nous avons besoin de savoir au juste où nous en sommes. Il faut seulement se rappeler que l'expression d'une opinion qui n'a en vue qu'une industrie particulière, celle d'un industriel déterminé, n'a aucune utilité pratique pour la création d'un programme d'études.

Nous devons pourvoir aux besoins de l'industrie chimique au sens abstrait du mot et non pas au sens concret. Si l'on trouve que chaque branche de l'industrie a besoin d'être traitée spécialement, et a besoin de son école spéciale, nous sommes acculés dans une impasse et la discussion sort du domaine de l'éducation.

Si l'on doit étendre dans le sens indiqué l'éducation technique du works-chemist, il est peut-être bon d'indiquer les difficultés que nous aurons à envisager. Je ne m'occupe pas pour l'instant de la question d'écoles. Que ce soit l'Université ou le collège technique, c'est une question qui dépend de ce qu'on veut dire et de ce qu'on veut faire. Il faut comprendre que par difficultés je n'entends pas les objections, mais les obstacles qu'on peut et doit vaincre si nous sommes bien prêts à aller de l'avant.

En premier lieu, est la question de temps et de programme. Si l'enseignement préliminaire exige trois années, ce n'est pas trop demander que d'ajouter deux ans pour le cours supérieur. Un cycle total de cinq années d'enseignement ne me semble pas exagéré, eu égard à la nature des besoins de l'industrie chimique. Il faut bien sept ans pour faire un bon médecin, et cinq ans pour faire un homme de loi ou un expert-comptable.

Les réponses faites à l'enquête de Birmingham, et les vues qui y ont été exprimées, ainsi qu'à Liverpool, montrent clairement qu'on reconnaît comme essentielle cette période minimum de cinq ans. Si on pouvait l'étendre à six ou sept ans, ce serait tant mieux.

En ce qui concerne le programme, il est seulement nécessaire de poser ce principe général, que le cours devrait consister en un travail scientifique de niveau plus élevé, comprenant la recherche, comme je l'ai demandé, et la technologie chimique telle que je l'ai définie.

Des difficultés immenses ont été accumulées dans cette voie, grâce au désaccord des vues concernant la nature de l'enseignement technologique. Mais le désaccord n'affecte réellement que des questions de détail et non pas le principe général. En vérité, le temps est à peine venu de formuler un projet détaillé de technologie chimique qui puisse être généralement adopté ; il peut y avoir plusieurs projets, tous également bons, et convenant chacun à un endroit particulier ou à une institution particulière. Mais nous avons les matériaux sous la main et de l'ouvrage pour dix ans ou plus. J'appelle de nouveau votre attention sur l'adresse du docteur Beilby, en 1899, et sur la discussion qu'elle suscita ; le projet préparé pour l'examen technologique de l'Institut de Chimie vous donnera une bonne idée de ce qu'il nous faut.

Ses écrits qui ont conduit aux discussions de Liverpool et Birmingham, les discussions même font ressortir la nature générale du sujet.

Si vous avez quelque doute sur ce qui constitue la mécanique appliquée à la chimie, voyez le dernier manuel de M. George Davis, dont la première édition date de 1901 ; voyez aussi les *Éléments* du docteur Grossmann, publiés en 1906, et le livre : *Mechanical Appliances of the chemical and metallurgical industries*, publié l'année dernière à New-York.

Consultez de plus les ouvrages classiques sur les industries spéciales, comme ceux de Lunge et tant d'autres. Parmi les étrangers, le *Chemisches Praktikum* de Wolfrum, avec son atlas, vous donnera une très bonne indication de tous ces besoins. Je pourrais allonger indéfiniment la liste.

Il est aussi déraisonnable de dire que la technologie chimique n'est pas un sujet d'éducation, que de supposer qu'un étudiant peut, profitablement, être lancé directement dans l'industrie, sans autre préparation qu'une culture scientifique.

Les objections qu'on fait si fréquemment contre l'introduction de la technologie chimique dans les établissements d'instruction, se résolvent en deux difficultés : le matériel et le personnel enseignant.

Mais, comme on l'a dit justement, ces difficultés ne constituent pas des obstacles infranchissables.

En ce qui concerne le matériel, j'ai déjà dit que les industriels et les professeurs ont manqué de discernement en discutant cette question.

La réalisation pratique d'un enseignement de technologie chimique et d'autres sujets, signifie travail de laboratoire et cours illustré par des exemples.

S'il était possible que les visites d'usines fissent partie de l'instruction, ce serait tant mieux, mais comme on l'a déjà déclaré, en général ce n'est pas possible. Le travail de laboratoire, en technologie, est d'un ordre différent de celui qui est fait à propos du côté scientifique du curriculum. Il se fait sur une plus grande échelle et implique l'usage de certaines machines et de certains appareils. En fait, au lieu de dire laboratoire, on devrait dire : atelier chimique.

Maintenant, disons que si l'on pousse des hauts cris quand on propose le travail sur une grande échelle, c'est partiellement à cause de la dépense initiale, partiellement à cause de l'impossibilité dans laquelle se trouve une institution enseignante d'être toujours munie du dernier genre d'appareils utilisés dans les différentes industries.

En ce qui concerne la dépense, je ferai remarquer une fois de plus, au risque de passer pour faire d'inutiles répétitions, que les opérations générales élémentaires qu'on fait dans l'industrie, peuvent être répétées dans l'atelier chimique du collège, sans plus de frais, même avec moins de frais, qu'on en fait dans le laboratoire de mécanique, en se servant de modèles des machines en usage, pour enseigner les principes de la mécanique pratique.

Si la dépense se justifie pour l'éducation des élèves-ingénieurs, elle se justifie également pour les étudiants-chimistes. Certains pourraient objecter que l'enseignement pratique du collège ne sert à rien pour les ingénieurs, parce que dans l'atelier les élèves ne peuvent fabriquer une locomotive, ni construire un pont.

Il n'y a pas un seul professeur de mécanique, dans toutes nos institutions, qui admettrait la valeur d'une telle objection.

Je l'ai dit, on a manqué de discernement concernant le matériel nécessaire au travail technologique, et cela a contrarié, à un degré regrettable, le développement du sujet dans notre pays. Parce que la mise en marche d'un haut fourneau, grandeur nature, dans la section métallurgique d'une de nos Universités est considérée comme trop coûteuse, eu égard au résultat instructif obtenu — observation qui est peut-être justifiée — on en conclut qu'aucune opération industrielle ne peut être faite dans l'atelier de l'École !

Parce qu'il n'est pas praticable de mettre une installation à acide sulfurique, ou une usine à soude dans un établissement d'enseignement, on a déclaré que la technologie chimique sort du cadre de l'enseignement !

Les objections ont eu un caractère par trop général. Les professeurs et les industriels admettent qu'il n'est pas désirable de tenter d'instruire dans la technique d'une industrie particulière, mais il ne s'ensuit pas que nous ne pouvons pas, pour certaines industries, nous tenir beaucoup plus près des opérations qui s'y font actuellement, que nous ne pouvons le faire pour d'autres.

On peut parfaitement faire, dans les établissements d'éducation, les opérations effectuées dans certains départements spécialisés de la technologie : comme la teinture, le blanchiment, l'industrie du cuir, la photographie, la phototechnique, l'électrométallurgie, etc., toutes branches de l'industrie chimique; et ainsi on verra l'application de principes scientifiques, dans des procédés que l'étudiant conduira de ses propres mains.

S'il est permis qu'un tel enseignement ne dégénère pas en métier de manœuvre, et aucun professeur ne le permettra, la préparation technologique aux industries intéressées sera de la plus haute valeur.

Pour citer un cas, en manière d'exemple, je dirai que deux des corporations de la Cité de Londres, celles des drapiers et des peaussiers, ont fondé des sections de science appliquée à l'Université de Leeds; l'une pour la chimie tinctoriale et la teinture, l'autre pour l'industrie du cuir. Ces deux sections sont installées pour l'enseignement technologique de leurs sujets respectifs, et elles auraient été regardées comme incomplètes par les professeurs de ces départements, si elles n'avaient pas eu cette installation.

En ce qui concerne le travail de laboratoire, le professeur Procter, à qui je soumis quelques-unes de ces questions l'année dernière, répondit : « Pendant que différents industriels donneront des avis divers, pour savoir jusqu'à quel point on peut actuellement reproduire sur une petite échelle les procédés industriels, il sera possible, en général, d'enseigner un bon nombre de ces procédés d'importance pratique, et même de donner beaucoup de connaissances techniques spéciales qui ne peuvent être acquises dans les usines, où toute opération doit être conduite en vue de réaliser un bénéfice, et où il n'est pas possible de s'écarter des conditions qui sont censées être les meilleures possibles.

« Je ne pense pas que l'industrie du cuir soit en aucune façon une des plus faciles à exercer sur une très petite échelle, comme il est nécessaire de le faire dans une Université; de plus, les difficultés s'accroissent de ce fait que c'est une industrie autant mécanique que chimique. Cependant, nous arrivons, en travaillant en petit, à préparer n'importe quel cuir, dont la qualité ne nous crée aucune difficulté pour vendre à un prix qui atteint celui des matières employées, prix qui est celui du même cuir produit commercialement. Nous avons de plus une preuve certaine que ceux de nos étudiants qui promettent quelque chose pour l'avenir, s'adaptent très vite aux conditions du travail en grand, et, après avoir acquis une certaine expérience, constituent une catégorie de praticiens de haute valeur. »

Le même principe est reconnu à l'Ecole municipale technique de Manchester, au Glasgow and West of Scotland Technical College, au Bredford technical College, et dans toutes les Universités qui ont donné un développement aux sections de la science appliquée. Le principe de l'enseignement technique au laboratoire ou à l'atelier est donc un bon principe. Les critiques que l'on a faites n'ont pas affaibli sa valeur ; au contraire, il s'est trouvé mériter plus de faveur, parce qu'on a ainsi pu mettre à l'écart certains développements extravagants.

Il n'est pas juste de tirer d'un principe des conclusions fausses et de se servir de ces conclusions pour combattre le principe lui-même.

On a dit et redit que les conditions de travail qui existent dans l'usine ne peuvent pas être reproduites au collège. Qui donc a prétendu qu'elles puissent l'être ? Je n'ai jamais eu cette prétention, et je ne la trouve pas davantage dans les écrits d'aucun professeur autorisé qui se soit occupé de l'éducation des chimistes techniques.

On nous a dit aussi que ces modèles coûteux d'appareils, qui fonctionnent dans l'industrie, deviendront, en quelques années, absolument désuets et bons à mettre de côté. Mais qui a jamais demandé qu'on maintienne un laboratoire de technologie chimique, dans un état constant d'installation au dernier goût du jour ? Il n'y a rien de cette prétention dans les projets de technologie chimique qui ont été formulés, soit récemment, soit dans les premiers temps.

Mais admettons qu'il soit possible de satisfaire aux besoins de l'industriel, par quelque projet convenable d'enseignement technologique continuant le cours préparatoire; une autre question se pose : c'est celle du personnel de nos établissements d'éducation.

Il faut l'avouer, il y a là une difficulté, dans les conditions actuelles. Si l'on doit comprendre le travail technologique de laboratoire dans le programme, il faut qu'il y ait des instructeurs, pour assumer la responsabilité de ces laboratoires, et là, le type du professeur purement pédagogique est plus nuisible qu'utile. Le seul instructeur qui puisse faire œuvre utile est l'homme qui a la pratique de l'industrie et est habitué à l'emploi du matériel chimique.

Sa fonction dans la section chimique serait analogue à celle du chef d'atelier dans la section de mécanique. Une autre difficulté se présente, tout aussi réelle : celle de l'enseignement de la mécanique. En vérité, les manufactures savent très bien que les besoins mécaniques de l'industrie chimique sont d'un ordre tout spécial. En d'autres termes, la mécanique appliquée à la chimie est une branche spécialisée de la mécanique, comme je l'ai déjà fait remarquer en m'occupant de l'enseignement dans les sujets connexes. L'enseignement mécanique supérieur du futur works-chemist, pour avoir une réelle valeur, devrait être confié à un professeur qui se serait spécialisé dans la question. De tels hommes sont rares dans notre pays. Les quelques praticiens habiles qui pourraient être nommés sont sans doute plus aptes à faire leur métier d'ingénieurs-conseils, qu'à servir dans un établissement d'éducation.

Bien que l'on soit embarrassé pour munir d'un personnel convenable nos universités ou écoles techniques en ce qui concerne la technologie chimique, il ne faut pas oublier que l'on n'a jamais étudié convenablement la question, dans ce pays, au point de vue éducation.

Si l'on reconnaissait d'une façon générale comme nécessaires, le travail de laboratoire technologique et l'instruction systématique en mécanique pour former nos étudiants, nul doute, il surgirait des professeurs. Ici, encore, la voix de l'industrie chimique devrait se faire entendre. Je ne veux pas dire nécessairement que notre société devrait devenir un corps enseignant actif, mais, si les industriels admettent en principe ce que j'ai demandé en faveur de l'enseignement technologique, ils rendraient un grand service à la cause en usant de leur

influence sur les institutions d'éducation technique de leur districts.

Je dois faire ressortir que dans les cas isolés, où comme à Glasgow et à Manchester on a fait quelque progrès dans le développement d'un programme technologique, le résultat est dû surtout à l'influence de ceux des industriels qui se sont intéressés activement à l'œuvre de l'éducation.

La recherche dans ses rapports avec l'industrie chimique.

On a tant parlé de cette question, durant ces dernières années, j'en ai tant parlé moi-même, qu'il semble que le sujet doive être épuisé.

Eu égard à ces relations intimes avec la question de l'éducation des chimistes techniciens, il peut être cependant de quelque utilité que j'essaye de faire disparaître quelques-unes des méprises qui ont empêché jusqu'ici les professeurs et les industriels de s'occuper de la question d'une manière profitable pour les uns et pour les autres. Nous n'avons pas à nous occuper de la recherche en matière d'éducation, j'ai déjà discuté ce point.

Il nous faut traiter la recherche dans ses rapports avec le progrès de notre industrie, rapports qui, disons-le tout de suite, sont de deux sortes.

Il est nécessaire que les procédés courants soient soumis sans cesse à de nouvelles investigations, afin de les maintenir en état constant de perfection, ou de les améliorer si possible ; il n'est pas moins essentiel de faire des recherches dans l'inconnu, dans le but de découvrir des produits nouveaux ou de nouveaux procédés de fabrication.

Qui doit faire ce travail ? Où doit-il être fait ? Autant de questions à examiner plus tard.

Mais l'argumentation de certains professeurs qui ont discuté la question au point de vue académique, présente un point faible.

Ils ont tellement insisté sur cette recherche dans l'inconnu, qu'ils nous ont donné cette impression que tous nos procédés existants sont stériles, et que nos usines n'ont qu'à fermer leurs portes et remiser leur matériel, jusqu'à ce qu'elles aient le concours d'un des pionniers de la découverte.

Il est inutile de dire que tel n'est pas l'état de nos affaires. Il faut bien s'imaginer que les résultats de la recherche dans l'inconnu tomberont sur un terrain stérile, si le chercheur qui les a obtenus n'est pas soutenu par la plus haute habileté technologique. Le développement de cette compétence technologique est une affaire d'éducation au même titre que l'exercice de la faculté de recherche.

Nous avons besoin du chercheur, mais les résultats de son travail doivent s'ajouter à nos ressources existantes.

D'autre part, les industriels n'ont pas donné assez d'importance à la recherche de la nouveauté. Ils n'ont vu qu'une chose, c'est que ce genre de travail se dresse contre eux, lorsqu'ils s'aperçoivent que leur produit ou leurs procédés de fabrication vont être remplacés par d'autres, fruits de cette recherche. Examinant la situation tout à fait impartialement, aux deux points de vue, il me semble tout à fait clair que la faiblesse de notre pays en matière d'industrie chimique n'est pas due surtout à notre incapacité de lutter contre les autres pays pour les produits que nous fabriquons, mais bien plutôt au manque de produits que nous ne fabriquons pas.

Pendant que le travail de recherche fait dans nos usines se concentrait trop étroitement sur les procédés courants, nos concurrents introduisaient sur le marché des produits nouveaux ou de nouveaux procédés, qui sont devenus de nouvelles branches de l'industrie.

Un coup d'œil général, jeté sur les progrès de l'industrie chimique durant la dernière moitié du siècle, montre avec évidence que l'expansion et le développement, qui ont été une des caractéristiques de ces progrès, ont été causés non tant par l'amélioration des vieux procédés, que par la réalisation industrielle de nouvelles découvertes scientifiques.

Des produits autrefois demandés ont été remplacés par de nouveaux, meilleur marché, ou possédant des qualités supérieures pour le même emploi.

Des composés, qui furent découverts dans le laboratoire au cours d'investigations purement théoriques, se sont trouvés avoir une valeur industrielle, et de curiosités de laboratoire sont devenus des produits commerciaux.

Pendant que les procédés courants ont été maintenus au degré de perfection que la science et la technologie pouvaient exiger; tant que les produits auxquels ils donnaient naissance étaient demandés, les portes de l'usine ont toujours été ouvertes aux nouveaux procédés.

De plus, la création de nouvelles branches de manufacture a réagi avantageusement sur les branches anciennes, en y provoquant des progrès et en faisant croître les besoins des anciens produits. Il me faut vous rappeler seulement quelle énorme impulsion a donné à la fabrication des produits de grosse industrie et des produits inorganiques le développement de la chimie organique industrielle. Je n'ai pas besoin de mentionner devant cette Société des cas bien spécifiés; mais, en tant que cette dépendance mutuelle de la science et de l'industrie est liée à la question de l'éducation de ceux qui dirigeront nos industries chimiques dans l'avenir, il est de la plus haute importance de mettre en parallèle les vues du professeur et des industriels.

Parlant en tant que professeur, ayant de plus quelque expérience industrielle, je puis assurer avec certitude que, de même que l'industrie chimique s'est développée dans le passé, elle se développera dans l'avenir. Malheur donc à l'usine qui ferme ses portes au progrès de la découverte scientifique.

C'est pour cette raison que nous avons si longtemps prêché cette doctrine, que le salut est dans la recherche. C'est pour la même raison que nous attachons tant d'importance à la valeur de la recherche comme partie de l'enseignement supérieur du works-chemist. Toute la question de la recherche dans les établissements d'éducation en général, et dans les institutions techniques en particulier, aurait été réglée, si les industriels s'étaient déclarés en sa faveur dès le début. S'ils veulent bien le faire maintenant, ils aideront la cause à la fois directement et indirectement. Si les comités et les corps dirigeants montrent que l'industrie chimique a besoin de chimistes techniques, tels que je les ai définis, cela ne pourra que contrecarrer ce mortel *nonsense* consistant à former des nombres énormes de jeunes gens à l'instruction livresque, ce qui détruit la vitalité des corps enseignants et ne produit pas d'effet appréciable sur l'industrie.

C'est ce que j'ai appelé ailleurs : le fétichisme de la statistique et ce que d'autres ont décrit comme l'*examination bogey* (1) qu'on doit sans aucun doute

(1) Littéral. : le fantôme, le spectre, le croquemitaine-examen. L'auteur fait sans doute allusion à ce fait que,

rendre responsables de la séparation des industriels et des institutions d'enseignement, à laquelle on fait si souvent allusion.

Une des raisons pour lesquelles les institutions enseignantes n'ont pas été associées plus intimement aux industriels, c'est qu'il n'a été donné aux différents personnels enseignants que de rares occasions de se perfectionner, en poursuivant des recherches relatives à l'industrie chimique, soit en général, soit dans des cas particuliers. Le résultat pratique est que les professeurs ne se sont pas attiré la confiance des industriels.

S'il y avait plus d'experts et moins de pédagogues dans les institutions techniques, elles pourraient beaucoup plus efficacement remplir la fonction pour laquelle elles ont été créées théoriquement. Puisqu'un professeur ne saurait devenir expert dans un domaine particulier de la chimie, sans s'occuper activement de recherche; et puisque, dans les conditions actuelles, la spécialisation est si difficile, pour ne pas dire impossible, il arrive que, lorsque un industriel, ou même un soi-disant chercheur, dans une nouvelle entreprise, se trouve embarrassé, il demande du secours à un praticien déterminé, et rarement ou jamais, au personnel d'une institution technique, qui souvent n'a de technique que le nom. Me voici donc de nouveau en face de la question de la recherche dans les institutions techniques, et sur ce point j'ai fait de nouvelles enquêtes qui m'ont conduit à ce résultat, que les conclusions auxquelles j'arrivai il y a deux ans à propos de la chimie pure conviennent également à la chimie appliquée.

On avait affirmé qu'il y avait des institutions techniques dans lesquelles on faisait des recherches qui, — quoiqu'elles ne fussent pas publiées — contribuaient à l'avancement de l'industrie chimique. J'ai le regret de dire que les faits ne confirment pas cette manière de voir : je suis arrivé à cette conclusion que ces institutions, considérées dans leur ensemble, ne font pas de recherches chimiques.

On pourrait citer trois ou quatre de ces institutions, sur les cent trente existantes, où les problèmes relatifs à la teinture et à l'industrie du cuir constituent des sujets de recherche pour le personnel enseignant et les élèves ayant déjà une certaine instruction.

Dans ces cas l'industrie en bénéficie, mais ces institions ne sont que des exceptions: elles sont situées dans les centres industriels où fleurissent des industries intéressées (1).

Rien ne me causerait tant de plaisir, que de reconnaître que cette conclusion est erronée, mais il est de toute évidence, qu'exception faite pour les industries spéciales que nous avons nommées, nos industriels ne confient pas de recherches sérieuses aux institutions techniques.

Pour éviter tout malentendu, laissez-moi ajouter que ce défaut de coopération entre industriels et professeurs ne saurait être exclusivement dû au manque de connaissances pratiques de ces derniers.

Dans quelques cas, je puis dire dans beaucoup de cas, ces institutions se sont assuré le concours d'hommes experts en certaines industries, mais les devoirs journaliers de l'enseignement général et l'administration font si bien, qu'il n'y a aucune occasion de se livrer à la recherche de quelque sorte qu'elle soit. En fait, dans quelques institutions, la recherche n'est pas seulement mal vue, elle est actuellement rendue impossible.

Il est de la plus grande importance, dans l'état actuel de la question de l'enseignement technique, que les représentants de l'industrie chimique sachent où nous en sommes: car, vraisemblablement, aucun progrès ne saurait être effectué sans qu'ils usent de toute leur influence.

Si les départements chimiques des diverses institutions techniques doivent faire pour l'industrie chimique ce que les départements où se forment les ingénieurs font pour l'industrie mécanique, il faut qu'il y ait une active coopération entre professeurs et industriels.

Nos ressources en matière d'éducation ; institutions techniques et universités.

Le projet général d'enseignement, que j'ai formulé clairement dans cette adresse, exprime les vues de tous les professeurs qui ont eu l'occasion de s'occuper de cette question d'actualité : l'éducation du works-chemist. Je ne prétends pas qu'il concilie toutes les vues, en ce qui concerne les détails relatifs aux sujets d'études ou au temps à y consacrer, mais, d'après les bases que j'ai posées, il ne serait pas difficile d'élaborer un programme, adapté aux besoins des institutions techniques dans nos différents centres. En traitant mon sujet, j'ai évité jusqu'ici, avec intention, de faire des distinctions entre les différents types d'établissements d'instruction. J'ai parlé incidemment des universités, mais je me suis occupé surtout de ces institutions plus récentes qui ont pris naissance lorsqu'on a réclamé la création de l'instruction technique. Maintenant, pour conclure, il est nécessaire de distinguer plus particulièrement, parce que si quelque rapprochement ultérieur est possible entre industriels et professeurs, il faut que l'état de choses actuel soit nettement indiqué, à la fois en ce qui concerne nos ressources en matière d'éducation et en ce qui touche les essais à faire, pour satisfaire aux besoins de l'industrie chimique.

Nous avons, comme vous le savez sans doute, un grand nombre d'écoles techniques de différents degrés. J'en ai fait la liste il y a deux ou trois ans, et j'ai trouvé que le mouvement en faveur de l'éducation technique avait causé la naissance d'environ 130 institutions, dans différentes parties de notre pays.

Dans presque toutes ces écoles, on enseigne la chimie sous une forme ou une autre.

Mais, chose qui paraîtra en opposition avec ce que j'ai dit précédemment, il n'y a pas dans notre pays d'école technique ayant un enseignement complet coordonné tel que je l'ai préconisé. Dans quelques-unes de nos institutions, il existe un cours préparatoire de trois années pour les étudiants de jour, mais on ne s'y occupe ni de recherche, ni de technologie. Dans quelques institutions placées au centre d'industries particulières, existe un enseignement spécialisé dans la technologie de ces industries, mais ce sont des cas tout à fait exceptionnels. Je me demande même si, dans ces institutions, la spécialisation n'est pas prématurée, si en vérité les étudiants ne commencent pas leur éduca-

tandis que le public et les professeurs attachent beaucoup d'intérêt au nombre sans cesse croissant de jeunes gens pourvus de diplômes universitaires, les industriels, au contraire, sont plutôt disposés à s'en inquiéter.

(1) Les institutions techniques pour l'enseignement et la recherche appliquée à des industries spéciales, sont si peu nombreuses qu'elles n'existent pour ainsi dire pas dans notre pays. Pour l'industrie du cuir, nous avons l'Institut Herold à Bermandsey, qui, grâce aux libéralités de la Leatherseller's Company (Chambre syndicale des cuirs), est [illegible] le point de devenir une école technique supérieure [illegible] cette industrie. C'est à des institutions de ce genre que nous faisons allusion en parlant de « recherches dans leurs sujets respectifs ».

tion technologique avec une insuffisante préparation scientifique.

On peut résumer la situation, en disant que, pour l'industrie chimique, le mouvement en faveur de l'éducation technique s'est arrêté juste au point où commence la véritable préparation technique.

En soumettant à votre examen l'état de choses actuel, je veux vous faire comprendre clairement que je ne rejette pas toute la faute, même la plus grande partie de la faute, sur les institutions techniques elles-mêmes. Elles ont été découragées dans leur marche en avant par des influences internes et externes. En premier lieu, il nous faut considérer des imperfections de l'éducation scientifique élémentaire et secondaire à qui il n'est pas possible de faire supporter les responsabilités qu'elles encourent, en nous envoyant des étudiants dans nos écoles techniques. On conçoit qu'il faille déjà du temps pour cet enseignement. En second lieu, les industriels devront reconnaître en toute justice, que seule l'industrie intéressée peut parler avec autorité de ce qui la concerne. Si les industriels avaient coopéré plus librement avec les comités ou corps dirigeants de ces institutions ou avec leur personnel enseignant, il en serait résulté plus de progrès dans le développement des écoles supérieures de technologie chimique. S'ils avaient insisté sur la nécessité d'avoir suivi un enseignement complet, comme indispensable condition pour montrer une compétence quelconque ; s'ils avaient refusé d'employer des hommes qui n'auraient pu faire la preuve qu'ils ont suivi cet enseignement, ils auraient aidé énormément la cause de l'enseignement technique dans notre pays.

Quoi qu'il en soit, la plus grande partie de l'instruction chimique dans les écoles techniques est donnée dans des cours du soir.

Je crois être l'interprète général des industriels, en déclarant que cette sorte d'enseignement est pratiquement sans valeur pour former des chimistes industriels. On a commis quelques méprises, par suite de la condamnation constante du travail du soir comme moyen pour former des chimistes; je suis responsable depuis longtemps de cette condamnation, et puisque l'on m'a demandé tant de fois de justifier mon attitude, je veux profiter de l'occasion présente pour expliquer plus complètement ce que les industriels et les professeurs s'accordent à condamner.

Il apparaît avec assez d'évidence, par les discussions récentes qui ont eu lieu en province et par les observations que je viens de vous soumettre, qu'une période de travail de trois années est nécessaire pour mener un étudiant au bout de ses études, même simplement préparatoires.

Supposons que l'étudiant travaille six heures par jour à raison de cinq jours par semaine, il passe donc durant l'année scolaire trente heures par semaine a apprendre la chimie et les sciences connexes.

Si le cours du soir est ouvert pendant trois heures chaque soir, cela fait quinze heures par semaine, en admettant qu'il fonctionne chaque soir. Même en mettant tout au mieux en faveur de cette instruction nocturne, il faudrait six ans pour arriver au même résultat qu'un étudiant travaillant le jour. Mais, en pratique, le cours du soir dure rarement plus de deux heures et dans bien peu d'institutions il fonctionne chaque soir ; de plus, la session des cours du soir dure moins longtemps que l'année scolaire.

De plus, encore, l'étudiant nocturne arrive pour travailler au bout de sa journée de labeur, et se trouve dans les pires conditions pour profiter de l'instruction qui lui est offerte. Je serai, je pense, plus près de la vérité en disant qu'il faudrait neuf ans à l'étudiant du soir pour sa préparation élémentaire. Il est tout bonnement ridicule de croire que ce système d'éducation puisse avoir un effet sérieux sur l'industrie chimique.

Pour éviter toute méprise, qu'on admette ou non mes conclusions d'ailleurs, laissez-moi vous faire remarquer que la campagne menée contre les cours du soir est uniquement dirigée contre le principe basé sur cette affirmation fausse qu'un cours du soir peut être l'équivalent d'un enseignement donné dans la journée.

Je n'ai rien à dire contre les étudiants qui viennent à ces cours, au contraire; leur zèle et l'énergie dont ils font preuve en augmentant leur journée de travail de cette assistance aux cours du soir, est digne de tous éloges. En tant que classe, ils sont souvent supérieurs aux étudiants ordinaires, parce qu'ils viennent dans le but d'utiliser de leur mieux l'occasion de s'instruire, tandis que souvent l'étudiant ordinaire ne vient au collège technique que parce que son père l'y a envoyé et non pas par affection réelle pour ce qu'on y enseigne. Mais il ne faut pas cacher la vérité, il faut bien se dire qu'en général, par le seul travail du soir, l'étudiant qui se lance dans la vie avec l'idée de devenir un chimiste technologiste ne peut jamais espérer atteindre une importante situation.

Il y a cependant encore quelque chose à dire sur ces cours du soir, envisagés à un autre point de vue. J'ai déjà dit que, sous certaines conditions, ils pouvaient faire œuvre utile. Permettez-moi de vous spécifier ces conditions, parce que, là encore, on a quelque peu manqué de discernement.

Là où une institution technique a dans son personnel un homme expert dans une branche particulière de la chimie appliquée, que cet homme soit là à titre permanent ou à titre temporaire, des cours spéciaux peuvent être organisés avec fruit, comme complément à l'enseignement ordinaire donné dans la journée. Ce genre de travail est plus particulièrement utile pour ce qui concerne les industries locales. Il est, je crois, à peine nécessaire de dire que l'étudiant, assistant à ce cours spécial, devrait, condition *sine qua non*, justifier d'une instruction générale suffisante pour pouvoir suivre ce cours avec profit.

Il y a aussi un autre but vers lequel peuvent tendre, même doivent tendre les cours du soir pour rendre quelques services à l'industrie chimique, et pour lesquels il nous faut faire crédit à nos institutions techniques. Ce but n'est autre que l'enseignement scientifique donné à des hommes employés déjà dans l'industrie. Il faut se rappeler ici que ces hommes : contremaîtres ou directeurs, possèdent l'habileté technique relative à leur industrie, mais qu'ils sont entrés à l'usine probablement comme apprentis et ont fait leur chemin sans avoir reçu d'instruction scientifique.

Dans ces conditions, avec ces hommes qui sont toujours des travailleurs pleins de zèle, une année ou deux de cours du soir constituent quelque chose de réelle valeur, parce que l'on peut ainsi donner quelque base scientifique à leur expérience d'usiniers. Cela m'a toujours paru être une branche de l'œuvre des institutions techniques méritant la plus grande attention, la plus grande sympathie, de la part des industriels.

Mais, quelle que soit la valeur qu'on y attache dans les conditions actuelles, je ne puis considérer cet enseignement que comme un expédient purement temporaire. En y regardant bien, il nous oblige d'admettre que le mouvement en faveur de l'instruction technique n'a pas encore atteint l'industrie chimique, car, s'il en était autrement, il n'y aurait pas besoin d'un tel enseignement. Les bases scientifiques de l'instruction de-

vraient avoir été posées avant que le jeune homme entrât dans l'usine. Ce n'est que quand disparaîtra cette catégorie d'élèves que nous pourrons conclure que ce mouvement, dont je parle, a eu quelque influence sur nos usines chimiques.

Ainsi, après avoir fait crédit aux institutions techniques pour ce qu'elles font, après avoir montré ce qu'elles ne font pas, nous nous trouvons en face d'un état de choses assez curieux :

Sur les 130 institutions environ ayant la qualification de techniques ou de polytechniques, un très petit nombre seulement peut se targuer de faire quelque chose de technologique en vue de l'industrie.

Lorsqu'il arrive fréquemment qu'un père me consulte à propos de l'éducation supérieure de son fils en matière de technologie chimique, je suis obligé de lui répondre, que dans notre pays il n'y a pas d'institution que je puisse lui recommander en conscience, pour y envoyer son fils.

Il est vraiment étonnant qu'après trente années d'éducation technique, la chimie appliquée reste en arrière de toutes les autres branches de la technologie.

Ce n'est pas que nous ayons regardé à la dépense pour nos institutions ; au contraire, nous avons été extrêmement prodigues, mais nous nous sommes attachés à la quantité plutôt qu'à la qualité. Nous avons gaspillé nos ressources à un tel point, en multipliant des établissements d'enseignement de degré élémentaire, que nous n'avons pas pu développer nos écoles supérieures.

Bien que Londres ne soit pas bien située comme centre d'industrie chimique, il faut espérer que le Collège impérial de Science et de Technologie indiquera la voie que nous devons suivre, en nous dotant d'une école supérieure de technologie chimique digne de notre pays (1).

On a déjà envisagé la transformation des écoles techniques en établissements académiques préparant les étudiants aux grades universitaires. A notre point de vue, c'est détourner ces institutions de leur but.

Jusqu'au point où la chose concerne la question générale de l'éducation scientifique et la vulgarisation de la culture scientifique, je n'ai rien à dire contre cette œuvre : mais il est clair qu'on se sépare du motif initial qui causa le mouvement en faveur de l'éducation technique. Ce mouvement, comme je l'ai déjà indiqué, eut pour cause que l'enseignement donné dans nos universités s'était révélé peu propre à préparer aux carrières de la science appliquée. Nous avons multiplié les institutions susceptibles de donner un enseignement académique, pour lequel nous avions déjà ce qu'il nous fallait, et cette multiplication, au lieu de développer l'enseignement technique pour lequel nous n'avions rien, semble, pour en parler modérément, une façon de faire absolument stérile. Il faut espérer que le niveau scientifique de la nation doit s'élever avec ces facilités croissantes pour passer des examens. Je suis obligé de confesser que, jusqu'à présent, rien ne semble faire pressentir ce résultat — mais l'avenir nous permettra seul d'en juger. Mais, en ce qui concerne notre industrie, je suis certain que les manufacturiers m'autoriseront à prétendre que l'œuvre en question peut être considérée comme non existante au point de vue pratique.

On prétend qu'en suivant des cours dans le but d'obtenir un grade universitaire, comme le baccalauréat scientifique, à quelque moment ou en quelque endroit qu'on le suive, on se prépare bien à la carrière technologique ; pour moi, c'est douteux, étant donné notre système actuel d'examens. Même si l'on admettait la véracité de cette affirmation, resterait encore la question de savoir où peut être donné l'enseignement technologique.

Cela m'amène à considérer les universités en tant qu'écoles de science appliquée.

Ce n'est pas le trait le moins remarquable de l'histoire de l'éducation dans notre pays, que, tandis que de nombreuses institutions fondées dans le but d'enseigner la science appliquée s'occupent d'enseignement purement spéculatif, des Universités au contraire, à l'origine institutions purement académiques, deviennent des écoles de sciences appliquées. De cet état de choses, on pourrait tirer l'indication que le mouvement en faveur de l'éducation technique a manqué son but. En ce qui concerne quelques industries, cette conclusion ne serait pas justifiée, et les institutions techniques, ou du moins quelques-unes d'entre elles font bonne figure vis-à-vis des universités. Mais en technologie chimique, où le développement s'est trouvé arrêté, cette conclusion serait, je le crains, très justifiée.

On peut admettre d'ailleurs, que le principe fondamental des discussions récentes, à propos de l'enseignement donné par les universités aux chimistes industriels, n'est autre que le désir de créer cet enseignement technologique supérieur, que les écoles techniques n'ont pas su développer. La question a pris une forme définie : Les universités doivent-elles créer des sections de chimie appliquée ?

Les industriels auraient beaucoup à dire à ce sujet. Je n'ai pas la prétention de me poser en porte-parole de l'industrie chimique, mais les vues, qui me sont venues à la suite de réflexions de plusieurs années sur le sujet, peuvent être utiles, sinon par induction, tout au moins comme marquant un petit pas dans la voie qui mène à la solution du problème. En premier lieu, pour être impartial envers les institutions techniques, il faut distinguer entre nos universités. Si une université n'a pas su créer un centre actif de recherches chimiques, sa prétention à usurper les fonctions de l'école technique n'est pas très solidement établie. D'autre part si l'université a acquis une réputation comme école de chimie et que l'institution technique n'a pas d'école de recherche ou de technologie, la cause de l'université a une supériorité écrasante. Il faut se rappeler en effet que le personnel des universités serait tout à fait qualifié pour organiser un curriculum préparatoire. Si les cours ordinaires ne convenaient pas aux besoins du technologiste-chimique, on pourrait les rendre adéquats sans beaucoup de difficulté. Tout ce dont l'université a besoin pour devenir une école de technologie chimique, c'est de prévoir cet enseignement supérieur, dont j'ai déjà parlé dans cette adresse. Qu'on fonde ou non des chaires spéciales de chimie appliquée, cela me paraît, après tout, une question secondaire : la réponse qu'on peut donner à cette question dépend beaucoup de la constitution du personnel actuel et de la nature des industries locales.

(1) Depuis le moment où l'auteur a écrit ces lignes, a paru un article du docteur Robert Pohl, lu devant l'Association of Teachers in Technical institutions à Huddersfield (voir *Nature*, 15 avril 1909, p. 205), qui traite quelques points dont il est question dans la présente adresse et qui est digne d'attention. D'après cet article il apparaît que dans ce pays-ci (Angleterre) nous dépensons pour l'éducation technique, par habitant, le double de ce qu'on dépense en Prusse, et pour des résultats qui ne souffrent même pas la comparaison. Le docteur Pohl attache une grande importance aux cours du soir, mais il s'occupe surtout des étudiants dont nous avons parlé ci-dessus et de l'éducation en vue des industries mécaniques ou des industries s'y rattachant.

L'éducation, en matière de chimie pure, serait placée sous le contrôle des chaires déjà existantes. Si un membre du personnel enseignant avait quelque expérience technologique, on pourrait le charger de l'organisation générale de la section de chimie appliquée et on pourrait lui donner un rang convenable dans le personnel.

La construction et l'installation du laboratoire technologique coûteraient cher, mais pas plus que ne semblent l'exiger les besoins de ce côté si négligé de l'éducation du chimiste industriel.

Il n'y a pas besoin d'exagérer, ni en fait de matériel ou de machines, d'aller au delà de ces appareils destinés aux opérations générales: j'y ai d'ailleurs déjà fait allusion.

Il n'y a pas de raison pour que le laboratoire technologique ne fournisse pas quelques-uns des produits d'usage courant dans le département chimique, ou nécessaires à des recherches particulières.

Parlant par expérience personnelle, j'ai toujours trouvé que les étudiants prennent un intérêt particulier à la préparation de produits qu'ils savent devoir être utilisés. L'instructeur du laboratoire de technologie doit être, comme je l'ai indiqué au début, un homme ayant une expérience d'usinier aussi vaste que possible. Il n'est pas difficile de trouver de tels hommes ; je pourrais nommer beaucoup de contremaitres dans les usines chimiques, avec qui je me suis trouvé en rapports, qui seraient d'excellents instructeurs pratiques dans un laboratoire technologique.

Le professeur, lecteur, ou instructeur de mécanique appliquée à la chimie, serait à beaucoup près plus difficile à trouver : en vérité, je suis enclin à penser qu'une université, qui fonderait une section de chimie appliquée, devrait chercher hors de son sein un homme ayant une parfaite compétence en la matière. Mais j'ai déjà traité suffisamment cette question, et il me faut seulement ajouter que, si les recentes discussions doivent pousser nos universités à une action sérieuse, il faut espérer que les représentants des industries locales donneront leur avis pour l'établissement d'un programme d'instruction.

Maintenant, si l'on me demande plus spécialement si nos universités doivent entreprendre une telle œuvre, je ne puis que dire que c'est pour nous un grand besoin. En ce qui concerne l'industrie chimique en général, peu importe qui accomplit cette œuvre, pourvu qu'elle soit bien faite, c'est une question de voies et de moyens. Mais qui peut mieux l'accomplir ? On ne peut répondre d'une façon générale, parce que c'est essentiellement une question locale.

Le degré et le sens de la spécialisation, si l'on admet la spécialisation, varieraient jusqu'à un certain point suivant les besoins locaux, mais c'est vraiment une question très spéciale, qui demande à être examinée à part. En principe on a déjà donné à la question une réponse partielle, puisque plusieurs des nouvelles universités ont créé des sections spéciales pour des sujets tels que les combustibles, la métallurgie, les fermentations, la chimie tinctoriale, les industries du cuir, etc...

Si la question prend cette forme : Y a-t-il lieu de développer davantage ces départements spéciaux de la chimie appliquée? je réponds : non, à moins que le sujet soit vaste comme celui des combustibles ou de la métallurgie, qui s'appliquent à tant d'industries; ou comme l'électro-chimie, dans laquelle notre instruction est faible.

Mais la question de savoir s'il est à désirer que l'université entreprenne cette instruction technologique spéciale, dans ces matières, est en principe une question personnelle. Elle dépend surtout des personnes plutôt que des bâtiments, du matériel ou de la localité. S'il nous était donné, à nous Société, de nommer, par exemple, des professeurs pour diriger les départements d'un collège de technologie chimique, je pense que nous pourrions fournir un corps d'experts susceptibles de fonder une école de renommée européenne.

Mais précisément ce n'est que bien rarement, dans notre pays, que les capacités de tels hommes sont appelées à compléter nos ressources en matière d'éducation. Nous perdons cette force nationale, parce que nous ne donnons pas assez souvent à ces hommes l'occasion de devenir des éducateurs.

A moins qu'une université n'ait recours aux services de ces hommes de valeur, il serait sage à mon avis d'abandonner toute tentative ayant pour but de développer l'enseignement de la chimie appliquée au sens spécialisation. C'est là expressément le cas de trouver d'abord le professeur et de le laisser constituer son école à sa guise. Quand je demande par conséquent qu'on accroisse nos facilités, ou plutôt qu'on crée des moyens pour donner une instruction systématique en technologie chimique, j'ai toujours en vue un enseignement général et non pas spécialisé.

Le dernier est forcément d'une utilité limitée, puisqu'il ne convient qu'à ceux de nos chimistes qui ont déjà leur situation dans une industrie déterminée, et que nos étudiants entrant dans cette catégorie ne constituent qu'une minorité. La majorité a besoin d'une préparation générale et non pas spéciale, et actuellement, dans notre pays, nous sommes si peu favorisés à cet égard, qu'on se trouve dans cette alternative ou d'aller à l'étranger, ou de se lancer dans le travail de l'usine avec une instruction technique insuffisante.

Il est évident qu'il y a dans l'éducation du chimiste technique une lacune qu'il faut combler. Si les universités veulent s'en charger, l'industrie y gagnera dans l'avenir. Je ne veux pas dire qu'il y ait lieu d'avoir un nombre indéfini d'écoles de technologie chimique, ni que chaque nouvelle université doive fonder son école.

Celles qui se trouvent dans des centres industriels chimiques seraient évidemment les plus qualifiées pour faire œuvre utile.

Si l'université possédait déjà une section de technologie spéciale cela n'en vaudrait que mieux ; la technologie générale et la technologie spéciale se prêteraient un mutuel appui.

Lorsque je me fais l'avocat de ce développement si nécessaire de l'éducation technique en chimie, il faut comprendre que si j'associe à ce développement les universités, c'est parce que récemment l'initiative semble être venue de ce côté et, de plus, parce que les institutions techniques, en général, n'ont fait qu'un pas insignifiant dans la voie qui était indiquée.

Examinant la situation avec la plus parfaite impartialité, il est évident que c'est vers ces institutions que nous aurions dû nous tourner pour obtenir ce que nous souhaitions. Au point où nous en sommes, et conformément à la règle qui caractérise notre façon de faire et qui est de « patauger », on peut dire qu'il y a eu un bouleversement général. Il était rationnel de poser des bases de science pure dans l'Université et d'aller chercher dans les écoles techniques le complément technologique; nous sommes arrivés à ce résultat, que l'on essaie de faire de l'enseignement scientifique dans les écoles techniques et que nous demandons à l'Université de s'occuper de technologie.

J'insiste une fois de plus sur ce fait que les établissements qui, à l'origine, faisaient œuvre académique, ont fondé des sections de technologie chimique, et que les

institutions fondées pour faire avancer l'industrie s'occupent de cours propres à préparer aux grades universitaires.

C'est vraiment un chapitre étonnant de l'histoire de l'éducation dans notre pays !

La conclusion pratique de ces considérations est qu'il faut donner aux institutions techniques une dernière chance de jouer leur rôle, car vraiment, en ce qui concerne l'éducation du chimiste technique, nous sommes arrivés à une période critique de leur histoire.

Si l'enseignement technique supérieur doit être donné par les universités, il me semble que la raison d'être de l'école technique deviendra, pour l'industrie, de l'histoire ancienne.

Le résultat serait tout à fait déplorable, tout à fait désastreux si, dans la même ville, l'université et l'école technique devaient devenir rivales, au lieu de collègues.

En somme, la solution rationnelle de la difficulté serait que l'école technique devînt une école de l'université, comme c'est le cas à Manchester. Mais cette solution implique la nécessité pour l'école technique d'élever le niveau de son enseignement technologique à la hauteur de l'enseignement universitaire.

Jusqu'au point où la chose me regarde je pense que je puis dire : Jusqu'au point où elle concerne l'industrie chimique), c'est précisément ce que nous désirons. Si ces institutions nous dotent d'écoles de technologie chimique accessibles aux jeunes gens possédant des titres universitaires, désireux de faire leur éducation technique, nous aurons fait quelque chose pour répondre aux critiques récentes d'un auteur français, qui, passant en revue le sujet de l'éducation technique en matière chimique dans les universités, faisait la déclaration suivante :

En résumé, rien dans les écoles ne peut intéresser notre enseignement supérieur, toutes ont un but nettement professionnel ; l'Angleterre ne nous fournit vraiment aucune méthode à préconiser; tant que l'industrie et la science ne seront pas chez elle étroitement unies, les écoles techniques produiront bien d'excellents praticiens, mais l'Université ne fournira jamais des chercheurs capables d'appliquer pratiquement les découvertes de laboratoire (1).

L'excuse que je puis donner pour la longueur inaccoutumée de la présente adresse, est l'importance actuelle du sujet que j'ai traité — importance due à ce fait que, sous le régime du nouveau « Patent Act », nous allons assister sans doute à des développements importants de l'industrie chimique anglaise.

Jusqu'ici, les discussions qui ont eu lieu au sujet des avantages qui sont censés résulter de la création dans notre pays d'usines appartenant à des étrangers, ont porté exclusivement sur la question ouvrière, et c'est là un fait assez curieux. Parlant ici au nom des professeurs, je puis assurer aux industriels, que nous avons à cœur de donner au chimiste anglais, aussi bien qu'à l'ouvrier, au moins une occasion de se faire valoir. Il apparaît avec une évidence suffisante, par les considérations qui nous sont soumises, quem aintenant, dès le début de sa carrière, le chimiste qui s'est formé à l'usine, est très sérieusement handicapé. Il est temps d'examiner très sérieusement la question de la formation de nos chimistes industriels. Il y a encore bien d'autres points que j'aurais voulu examiner, comme par exemple les tentatives faites récemment pour relier plus intimement l'industriel avec les centres de recherches chimiques, mais il me faut laisser cette question en suspens pour le moment. Le principal résultat que j'aie atteint a été de montrer au monde des professeurs et des industriels les rôles respectifs de l'Université et des écoles techniques dans le projet de l'éducation technique. Je n'ai d'autre prétention que celle d'avoir essayé d'aplanir les difficultés que présente ce problème si embrouillé, de telle façon que dans l'avenir on pourra le traiter avec une conception plus claire de sa nature et une appréciation plus nette des points sur lesquels il sera nécessaire de prendre une décision déterminée.

J'ose penser que, lorsqu'il s'agira d'établir un système d'éducation ayant réellement une valeur pratique pour notre industrie, la « Society of Chemical Industry » pourra jouer un rôle très important.

Tous les professeurs de quelque valeur de l'Université ou des institutions techniques comptent parmi nos membres; il en est de même de tous nos industriels en vue, dans la chimie, de notre pays et de quelques autres. Nous avons à la fois un caractère national et international. Nous pouvons réunir à la fois dans un même ensemble l'expérience et les sciences technologiques et éducatrices, comme on ne peut le faire dans aucune autre organisation.

Il est certainement de notre devoir de faire progresser l'industrie chimique, en prenant une part active à l'éducation du chimiste technique de l'avenir.

Je ne demande pas que notre Société soit convertie en un corps enseignant, je ne demande pas non plus que nos membres deviennent des professeurs de Faculté.

Nous pouvons aider la cause par des moyens différents et plus pratiques.

Ce sera le rôle de mes successeurs au fauteuil présidentiel de donner à ces idées une issue pratique, s'ils jugent qu'elles en valent la peine.

Un « Advisory or Consultative Education Committee or Board » (bureau ou comité consultatif de perfectionnement de l'éducation technique),composé des membres de notre Conseil, de certains de nos membres ordinaires, comprenant à la foi des professeurs et des industriels, pourrait avoir une influence telle qu'il serait impossible en quoi que ce soit, dans n'importe quel établissement où l'on s'occupe de former des chimistes, de se passer de ses conseils. Ce serait un moyen, entre autres, pour l'industrie chimique de se faire entendre efficacement. Cette coopération dans l'œuvre d'un tel comité ou d'un tel conseil, aurait pour les industriels et les professeurs qui le composeraient, la valeur la plus haute.

Si vous me voyez, dans l'enthousiasme de mon idée, prévoir des développements d'importance nationale, résultant de la coopération de notre Société et des centres d'éducation, c'est que j'use ici de la dernière occasion qui m'est offerte pour propager mes idées du haut de cette chaire présidentielle.

L'œuvre d'un tel comité pourrait, par nos sections de province, être étendue à tout le pays, et les établissements d'instruction pourraient être ainsi mis en relations plus intimes avec les sections les plus voisines.

De plus, comme notre Société est aussi bien américaine qu'anglaise et coloniale, nous avons pour nous l'avantage énorme de pouvoir demander le concours de ceux qui ont acquis de l'expérience, en matière d'éducation, dans d'autre pays et dans des conditions industrielles différentes.

Je ne pense pas que ce soit là une utopie qui ne puisse être réalisée en pratique. Il serait peut-être prématuré de formuler notre projet d'une façon plus dé-

(1) L'enseignement technique de la chimie dans les Universités, par M. Paul Baud. *Revue Scientifique*, 22 février 1908.

finie, mais je l'abandonne en toute confiance à l'examen de notre Conseil et des membres du Bureau.

En quittant ce fauteuil, que, grâce à votre courtoisie, j'ai eu l'honneur d'occuper depuis notre dernière réunion annuelle, je sens que c'est pour moi plus qu'un devoir de pure formalité de reconnaître l'appui loyal et l'active coopération dont ont fait preuve à mon égard nos « officers » et les membres de notre Conseil.

Un souvenir agréable restera perpétuellement attaché à ma présidence ; c'est que, pour la troisième fois dans l'histoire de notre Société, nous avons été assez heureux pour nous assurer la présidence d'un de nos collègues américains. Par l'élection du docteur Ira Remsen, nous n'avons pas seulement ajouté une maille de plus à la chaîne qui nous lie par une communauté de pensée, de langue et de travaux aux chimistes de l'autre côté de l'Atlantique ; mais nous avons aussi la satisfaction de sentir que notre présidence est confiée à un homme dont les travaux scientifiques et éducatifs sont familiers non seulement aux chimistes et aux éducateurs de tous les pays de langue anglaise, mais aussi de tous les pays où l'on s'occupe de science et d'industrie chimique.

Le docteur W. H. Nichols dit, qu'en l'absence forcée du président Ira Remsen, l'agréable devoir lui est dévolu de faire voter des remerciements au président pour son adresse.

Il serait tout à fait impossible de revenir sur tout ce qu'a dit le président, mais le docteur Nichols a eu la bonne fortune de lire l'adresse dans son entier, et ceux-là ne peuvent avoir une idée convenable de son argumentation qui n'en ont entendu que quelques parties.

Avant d'attaquer aucune des propositions qui y furent émises en avant, il faudrait en lire tous les mots du premier au dernier, et certainement on trouverait que la chose en vaut le temps et la peine.

Le sujet était de haute actualité et il eût paru extraordinaire que quelqu'un pût élever un doute sur son importance.

Il est certainement important que le chimiste technologiste reçoive une instruction adéquate à son œuvre. Il faut considérer en effet que l'existence future du monde pourrait être énormément raccourcie si le chimiste ne venait pas au secours de ceux qui extraient avec tant de rapidité du sein de la terre les richesses métalliques et les matériaux divers. Pourquoi a-t-on échoué — si toutefois on a échoué — lorsqu'on a voulu se faire une opinion relativement à l'éducation du technologiste chimique? Une raison aussi importante que tout autre fut l'égoïsme des industriels de la chimie, qui, pressant sur leur sein ce qu'ils considéraient comme des secrets de grande valeur intrinsèque, ne voulurent rien en faire connaître au monde.

Le professeur est toujours prêt à accomplir son devoir, mais comment un professeur d'école technique pourrait-il se tenir au courant d'un sujet tenu caché dans les profondeurs et le silence d'une installation chimique ? Il n'en est pas de même pour d'autres formes de l'éducation technique. En ce qui concerne l'art de l'ingénieur mécanicien ou de l'ingénieur civil, il n'y a qu'a se promener dans les rues de Londres ou d'une autre grande ville pour voir des exemples magnifiques des travaux les plus récents, qu'il n'y a qu'à s'assimiler ; mais il n'en est pas de même pour le travail du chimiste industriel. Parlant au nom des chimistes industriels, on peut dire que s'ils ne se montraient pas plus francs de façon à faire connaître universellement les choses les plus récentes, il est fort probable que l'éducation du futur chimiste pourrait être retardée bien longtemps.

Après tout, la recherche, qu'elle soit appliquée à des choses abstraites ou qu'elle s'étende dans les champs de la technologie chimique, est de nécessité absolue. Si l'on remonte cinquante ans en arrière, au moment où le docteur Playfair prononça les belles paroles que l'on sait, de quelle clairvoyance fit-il preuve ! Sans doute aujourd'hui, voyons-nous infiniment plus clair encore dans la situation, mais qu'avons-nous fait en faveur de la science chimique ? Dans cent ans d'ici nos descendants ne seront pas plus avancés, si nous continuons ainsi. Comment serait-il possible de progresser, sans donner le temps, l'énergie et le travail nécessaires pour ouvrir le champ à la recherche? C'est là ce qu'il faut obtenir.

L'application de la recherche, ensuite, n'est qu'une question de détail; l'un peut mieux la conduire que l'autre, mais les connaissances acquises par la pratique de la recherche sont la chose la plus nécessaire et rien n'est possible sans coopération.

Le docteur Nichols espère que cette adresse est le commencement d'un appel en faveur de la coopération plus étroite entre l'industriel et le professeur. Il a le grand plaisir de faire voter des remerciements au président pour son adresse.

Le professeur Tilden dit qu'il est très heureux de s'associer à cette résolution. Ce n'est pas la première dette que le monde chimique contracte envers le professeur Meldola, que celle de ce clair exposé de la question si complexe et si difficile qu'il a traitée.

Il est évident d'après cette adresse, que la question de l'éducation technique en chimie est hérissée de difficultés de toutes sortes ; mais, cependant, quelque différence qu'il puisse y avoir dans nos opinions sur des questions de détails, nous nous sentons pleins de gratitude envers M. Meldola, pour la façon si claire et si soigneuse dont il a exposé sa cause. Le manque de temps ne permet pas de discuter le moindre sujet dont il a parlé; mais le professeur Tilden a été très heureux des remarques faites par le docteur Nichols. On a senti, lorsque l'éminent industriel a parlé à ses collègues, à ses collaborateurs, à ses amis, qu'il y avait quelque espoir pour l'industrie chimique. Un point est devenu tout à fait clair, non seulement par cette adresse, mais par ce qu'a dit le docteur Nichols : il est certain que pendant longtemps une grande partie de la question fut l'apanage des industriels mêmes. Peu importe qu'un collège soit muni d'appareils ou de machines, peu importe quelle sorte de professeurs soit chargée de l'instruction, mais il est tout à fait impossible de donner un enseignement complet tel qu'au bout de quelques années on obtienne un chimiste capable d'assurer immédiatement la responsabilité d'une branche de l'industrie chimique. La chose ne vient pas seulement de ce que quelques professeurs ne savent rien du côté industriel des sujets qu'ils enseignent, mais aussi de la difficulté pratique qui consiste à être obligé de discuter en tant que professeur ce que les étudiants doivent faire. Au bout de trois ou quatre ans, lorsqu'un homme a achevé ses études académiques, qu'il est un assez bon mathématicien, quelque peu physicien et chimiste, qu'il possède une certaine habileté, il se demande ce qu'il va faire.

Va-t-il sacrifier un an ou deux pour compléter ces études au laboratoire ? pour étudier les problèmes que comportent les produits de la grande industrie, comme l'acide sulfurique ou la soude ? Il est possible alors qu'il perde son temps, s'il ne lui est pas donné de faire son chemin dans cette section de l'industrie, et quand l'occasion se présente d'avoir une situation, il peut être appelé à s'occuper de la fabrication des matières colo-

rantes ou des alcaloïdes ou de quelque chose de tout à fait différent. La solution de la difficulté dépend des industriels. S'ils sont disposés à accepter un étudiant ayant une instruction académique, homme instruit des méthodes de recherches, intelligent, et qu'ils le placent dans leur usine, le dressent au genre de travail qu'on y fait, on ne voit pas bien ce qu'ils pourraient faire de plus.

Actuellement, on a tendance à demander au jeune homme qui entre dans l'industrie chimique, des qualités trop diverses. Il n'est pas seulement nécessaire qu'il soit un bon chimiste, adroit et expérimenté, qu'il connaisse quelque peu l'électricité, qu'il sache assez de mathématiques pour résoudre n'importe quel problème de chimie-physique, qu'il connaisse un peu de mécanique : on lui demande encore d'étudier la nature des marchés et de s'occuper d'affaires commerciales. Il semble qu'on ne puisse trouver chez le même individu un chimiste de recherche, un directeur technique, un directeur commercial. Il est humainement et naturellement impossible qu'on puisse jamais rencontrer un tel individu : et lorsqu'un homme est destiné à faire œuvre de chimiste scientifique dans une usine, il faut le laisser se donner à cette partie de l'affaire. Si l'on a besoin de ses services au bureau, c'est une chose à voir, mais c'en est une autre si l'on veut qu'il soit au laboratoire. Il n'est pas loyal de demander à un homme d'assurer toutes ces fonctions diverses : la force humaine ne serait pas assez grande, ni la vie humaine assez longue pour pouvoir le faire.

La motion proposée par le docteur Nichols est adoptée à l'unanimité.

R. Meldola F. R. S.
(Membre de la Société Royale).

Traduit de l'anglais par F. Levallois.
Ingénieur-Chimiste I. G. A.

NOUVELLES COULEURS

Vert thional brillant 2 G (*Fab. de prod. chim. ci-dev. Sandoz*).
(*Ech.*, n° 131.)

Ce colorant au soufre fait suite aux *verts thional B* et *GG* (voir *R. G. M. C.* t. X, p. 168) : il possède la solidité à l'air, à la lumière, au lavage et au foulon. La teinture s'effectue en présence de sulfure de sodium (1,5 à 4 p. 100), de carbonate (3 grammes par litre d'eau) et de sulfate de sodium (30 grammes par litre). On teint à 90-95° C., pendant une demi-heure, essore, expose à l'air, 15 à 30 minutes, lave et sèche.

Jaune xylène lumière 2 G (*Fab. de prod. chim. ci-dev. Sandoz*).
(*Ech.*, n° 132.

La caractéristique de ce colorant acide pour laine est sa grande solidité à la lumière : il peut supporter son action plusieurs mois sans être altéré. Par contre, la solidité au foulon et au lavage est modérée tout en étant suffisante : elle correspond à celle du *jaune xylène 3 G* (voir ce volume, p. 101). On teint sur bain de sulfate de soude.

Le *jaune xylène lumière 2G* est rongé en blanc par le zinc en poudre, le sel d'étain ou l'hydrosulfite.

Orangés pyrazol G et R (*Fab. de prod. chim. ci-dev. Sandoz*).
(*Ech.*, n°s 133 et 134.

Ce sont des colorants substantifs, pouvant rester au soleil, plusieurs semaines, sans être sensiblement altérés. La solidité au lavage est médiocre, le coton blanc est teint : ainsi l'emploi de ces colorants doit être réservé aux articles ne devant pas être lavés. La laine se teint à la même hauteur que le coton, si on ne la fait bouillir longtemps : la soie devient plus jaune que le coton.

En impression, l'article plaqué est rongé en blanc par l'hydrosulfite.

On teindra le coton sur bain de savon (2 à 5 p. 100). Si l'eau est calcaire, on remplacera le savon par le carbonate et le sulfate de sodium (20 p. 100).

Jaune au soufre 4 G. — Olive au soufre FF extra (*Act. Gesell. für Anilinfabrik*).
(*Ech.*, n°s 135 et 136.)

La nuance du *jaune au soufre 4 G* est plus verdâtre que celle du *jaune au soufre extra* (voir *R. G. M. C.*, t. XII, p. 80). Les propriétés sont les mêmes. Pour développer complètement la nuance après teinture, on ajoute un acide formique ou acétique à la dernière eau de rinçage : aucun traitement après teinture n'est nécessaire. La solidité au lavage, au frottement, aux acides, aux alcalis, au repassage et à l'air est excellente.

Pour teindre, on évitera les vases en cuivre, bronze ou laiton, et si l'on utilise des récipients en fer, on évitera à la marchandise le contact direct du métal, qui produirait des taches.

Ier bain : Colorant : 10 p. 100 pour un jaune moyen.

Sulfure de sodium crist. : 2 fois le poids du colorant (un excès de sulfure ne nuit jamais).

Carbonate de soude calc. : 5 p. 100 du poids de la marchandise.

Sulfate de soude crist. : 60 grammes par litre de bain pour un jaune moyen et foncé : 10 à 30 grammes pour les nuances claires. Pour des jaunes très clairs, remplacer par 1 centimètre cube, par litre, d'huile pour rouge turc ou du savon.

Vieux bain : Colorant : environ deux tiers de la quantité primitive.

Sulfure de sodium crist. : Une fois et demie le poids du colorant.

Carbonate de soude calc. : 2 gr. 5 par litre d'eau à ajouter.

Sulfate de soude crist. : en ajouter seulement de quoi ramener le bain à sa densité primitive.

N° 131. — **Vert thional brillant 2 G** [S.].

N° 132. — **Jaune xylène lumière 2 G** [S.].

N° 133. — **Orangé pyrazol R** [S.].

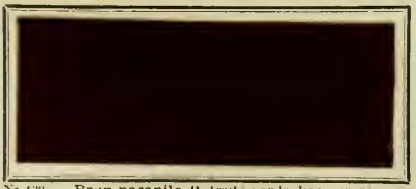
N° 134. — **Orangé pyrazol G** [S.].

N° 135. — **Jaune au soufre 4 G** [A.].

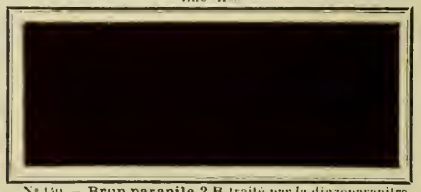
N° 136 — **Olive au soufre FF extra** [A.].

N° 137. — **Brun au chrome oméga B** [S.].

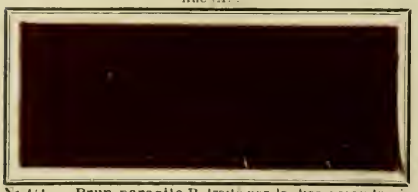
N° 138. — **Brun paranile G** traité à la diazoparanitraniline [A.].



N° 139. — **Brun paranile B**, traité par la diazoparanitraniline [A.].



N° 140. — **Brun paranile 2 B**, traité par la diazoparanitraniline [A.].



N° 141. — **Brun paranile R**, traité par la diazoparanitraniline [A.].

N° 142. — **Bordeaux paranile B**, traité par la diazoparanitraniline [A.].

On ajoute tout d'abord, à l'eau du bain, le carbonate de soude, et fait bouillir ; verse ensuite le colorant, préalablement dissous, en le faisant bouillir dans de l'eau, avec la quantité de sulfure indiquée, et faire bouillir encore un instant ; enfin, on ajoute au bain le sulfate de soude, et teint pendant une heure environ, vers 90-95° C. Puis rince soigneusement jusqu'à ce que l'eau de rinçage soit complètement incolore. On ajoute à la dernière eau de rinçage un peu d'acide acétique ou formique. Pour une eau moyenne, il suffit de 2 à 5 p. 100 acide acétique (30 p. 100) ou 0,5 à 2 p. 100 acide formique (90 p. 100), et on y manipule la marchandise, pendant environ un quart d'heure, à la température ordinaire. On essore et on fait sécher.

Si on emploie le *jaune au soufre 4 G* en mélange avec d'autres colorants au soufre, sensibles aux acides, on rince encore une fois à l'eau les teintures développées à l'acide acétique ou formique, afin d'éviter que la nuance soit altérée au séchage.

L'olive au soufre FF extra est recommandé pour sa bonne solidité au lavage, sans aucun traitement après teinture. Sa solubilité permet de l'employer pour la teinture en appareil.

Le procédé de teinture est semblable à celui du *jaune au soufre 4 G*, en employant 6 p. 100 de colorant dissous dans 3 fois son poids de sulfure de sodium. Il est inutile de traiter par un acide au rinçage.

L'olive au soufre FF extra se combine très bien avec d'autres colorants au soufre.

Brun oméga au chrome B (*Fab. de prod. chim. ci-dev. Sandoz.*)

(*Ech.*, n° 137.)

Ce colorant, qui se chrome après teinture, est de nuance plus foncée que les deux anciennes marques *G* et *R*. La solidité à la lumière est bonne: l'unisson, la pénétration, la solidité aux alcalis et au foulon sont satisfaisants. La résistance au lavage, au potting et au décatissage est modérée.

La teinture se fait avec 2 à 4 p. 100 de colorant, en présence de sulfate de soude (10 p. 100) et d'acide acétique (4 p. 100) ; après une ébullition de 4 minutes, on laisse refroidir à 75° C., et ajoute au bain 1 à 2 p. 100 bichromate de potasse et 1 à 2 p. 100 d'acide sulfurique ; on fait bouillir à nouveau 45 minutes.

Brun paranile *B*, 2 *B*, *G* et *R*-Bordeaux paranile *B*.-Jaune paranile G. — (*Act. Gesel. für Anilinfabrik*).

(*Ech.*, n°s 138 à 142 et 148.)

L'intérêt de cette série de colorants substantifs réside dans la facilité de rendre leurs nuances solides au lavage, en les combinant, après teinture, à la paranitraniline diazotée, en bain froid. Ce traitement fonce les nuances, principalement pour les *bruns G et R* et le *bordeaux B*. En teinture directe, on peut aussi employer les couleurs paranile, si on n'est pas trop exigeant pour la solidité des teintures obtenues.

Les colorants peuvent être mélangés entre eux ; ils ne sont pas altérés par les métaux, seul l'étain éclaircit un peu les nuances ; l'eau calcaire n'a pas d'influence sur eux.

On teint, comme d'habitude, pour les colorants substantifs, sur bain renfermant 20 p. 100 sulfate de soude calciné et 2 p. 100 carbonate de soude calciné, pendant 1 heure, à 90° C., puis on rince.

La copulation se fait en bain froid, auquel on a ajouté une quantité de paranitraniline diazotée, égale au tiers du poids du colorant.

Par exemple, on dissout:

1.000 gr. paranitraniline dans
4.300 cmc. eau bouillante et
2.440 gr. acide chlorhydrique (20° B.).

en remuant, la dissolution se fait entièrement. La solution sera, ensuite, versée, en agitant vivement, dans 25 litres d'eau aussi froide que possible.

La paranitraniline se sépare, alors, de nouveau; la température du mélange ne doit pas dépasser 20° C. On ajoute, ensuite, une solution de :

530 gr. nitrite de soude dans
2 litres eau froide; et remue.

Le tout se dissout; on laisse réagir 20 minutes, puis on verse la solution, à travers un linge, dans le bain de développement, et on y ajoute:

2.250 gr. acétate de soude, dissous dans environ 10 litres d'eau.

La marchandise est traitée dans ce bain de développement froid, pendant un quart d'heure à une demi-heure, puis rincée et séchée.

Il est nécessaire, pour obtenir un bon résultat, d'employer exactement les quantités indiquées ci-dessus. Le bain de développement — surtout après addition d'acétate de soude — ne se conserve que très peu de temps ; il ne faut donc diazoter que juste la quantité de paranitraniline nécessaire.

Indigo bromé FB en pâte et en poudre (*Farbenf. v. F. Bayer & Cie*).

(*Ech.*, n° 143.)

L'indigo bromé FB est plus solide au lavage et au bouillon que l'indigo ordinaire; la solidité au chlore et à la lumière est la même que pour ce dernier. La réduction est plus facile, l'unisson est meilleur, une seule passe au jigger suffit pour obtenir une nuance foncée, celle-ci est plus vive et plus rougeâtre que celle de l'indigo.

Teinture des fibres végétales. — On empâte :

1 kgr. *indigo bromé FB en pâte*, avec
10 litres d'eau chaude, ajouter ensuite
630 grs. (= 500 cmc.) soude caustique à 30° B. et
250 grs. hydrosulfite conc. B. A. S. F. poudre.

La solution doit être jaune d'or clair, et la tem-

pérature ne pas dépasser 50 à 60° C. et 60 à 70° C. si l'on opère avec le colorant en poudre.

Les filés se teignent, ordinairement, dans un bain renfermant une quantité d'eau égale à 15 à 20 fois le poids de la marchandise.

Pour les tissus teints au jigger, cette proportion est de 4 à 10 fois.

Teinture. — On teint généralement, une demi-heure à 1 heure, à 50-60° C. Pour les tons clairs, il est bon d'entrer à 30-35° C., et d'élever lentement la température, à 50-60° C. La marchandise doit sortir jaune d'or pur; dans le cas contraire, on ajoutera au bain un peu de soude caustique et d'hydrosulfite.

On peut teindre les pièces sur jigger ordinaire ou sur jigger avec rouleaux immergés; dans le premier cas, il faut ajouter un peu plus d'hydrosulfite.

Après teinture, exprimer immédiatement et laisser déverdir à l'air : on peut aussi, après avoir exprimé, rincer légèrement à l'eau froide et laisser déverdir ensuite. On acidule alors dans un bain chaud (1 cmc. acide sulfurique par litre de bain), rince à nouveau et savonne au bouillon.

Teinture des fibres animales. — La réduction s'effectue comme pour les fibres végétales. Quant à la teinture, elle se fait, comme pour l'indigo, en teignant, sous le bain, à 40-50° C. pendant une demi-heure à trois quarts d'heure, pour les nuances moyennes et foncées, et de 20 à 30 minutes pour les nuances claires. La marchandise doit montrer un ton jaune orangé pur : sans quoi, il faut ajouter, au bain, un peu de soude caustique et d'hydrosulfite.

Les *filés* sont exprimés, après la teinture, et rincés à l'eau froide; on peut aussi rincer directement (sans exprimer). Après le rinçage, on essore la marchandise, laisse déverdir une demi-heure, puis passe pendant quelque temps dans un bain bouillant acidulé avec environ 5 p. 100 d'acide sulfurique, et rince à nouveau à l'eau fraîche.

Cet acidulage est inutile si l'*indigo bromé FB* sert de fond à des tons mode teints avec des colorants acides ou des colorants pour mordants; la nuance se développant complètement par la teinture acide ou le chromatage.

La *laine en bourre*, après teinture, est passée entre des rouleaux exprimeurs et mise dans des paniers ou des tonneaux jusqu'à ce que la nuance soit déverdie. Ensuite on rince, acidule, ou mordance et surteint immédiatement.

La *laine en pièces* est teinte, comme d'habitude, avec de l'indigo ordinaire et, pour le rinçage, le déverdissage et l'acidulation, etc., on opère comme pour les filés :

	220 gr. épaississant neutre amidon-adragante	Mélanger, cuire, refroidir, ajouter, à 60° C. environ,
170 —	150 gr. gomme 1 1	
	150 gr. savon mou 1 2	
	140 gr. de carbon. de potasse ou de carbonate de soude	
	90 gr. glycérine	
80 —	100 gr. rongalite C. après dissolution, on délaie à froid et ajoute peu à peu, en remuant cet épaississant dans	
	150 gr. *indigo bromé FB* en pâte 20 p 100, on passe ensuite au tamis de soie.	
	1.000 gr.	

Il est avantageux de laisser la couleur au repos, pendant une journée, avant de l'employer. Après l'impression et le séchage, on vaporise 3 à 5 minutes dans le Mather-Platt, sans air, à 100-104° C. Rincer jusqu'à ce que l'impression soit devenue vert foncé et savonner ensuite au bouillon pendant 5 minutes, avec 2 grammes savon et 2 grammes carbonate de soude par litre, rincer et sécher.

La couleur d'impression rouge est à la paranitraniline (17 gr. 7. paranitraniline dans 1.000 grammes couleur d'impression), imprimée sur fond de β-naphtol (25 grammes β-naphtol par litre), vaporiser 3 minutes, à 100-102° C., rincer, développer à froid avec 10 grammes bichromate de potasse par litre, rincer, savonner 5 minutes à 40° C.

Pour le rongeage, on teint avec :

12,5 p. 100 *indigo bromé FB* en pâte 20 p. 100
6,25 p. 100 soude caustique à 30° B.
3,13 p. 100 hydrosulfite conc. B. A. S. F. en poudre.

Rongeant au chlorate.

421 gr.	épaississant amidon-adragante
39 gr.	eau
30 gr.	kaolin 1/1
194 gr.	chlorate de soude
216 gr.	blanc fixe en pâte 75 p. 100
16 gr.	ferricyanure de potassium, avant emploi ajouter
84 gr.	acide tartrique poudre
1.000 gr.	

Après avoir imprimé le rongeant, on vaporise 5 à 7 minutes au Mather-Platt, puis lave.

Impression. — La couleur en pâte est recommandée de préférence à la couleur en poudre. Pour obtenir un ton plus intense, on ajoute, à la couleur, du savon mou, ou du phénol et vaporise à 100-104° C.

Bleu marine rongeant N et N extra-conc. (*Farbw. v. Meister, Lucius & Brüning*).

(*Ech.*, nos 144 et 145.)

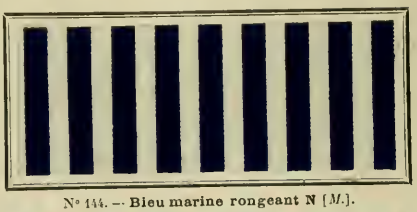
C'est un colorant basique, dont les laques au tannin, résistent bien au lavage, au savon et au chlore. De plus, il n'est pas réduit par l'hydrosulfite, d'où son emploi pour colorer les rongeants préparés avec ce réducteur. En outre, sa solidité au lavage et au savon est supérieure à celle de l'ancienne marque *bleu marine rongeant S extra conc.*

L'échantillon n° 144 a été imprimé avec les formules suivantes :

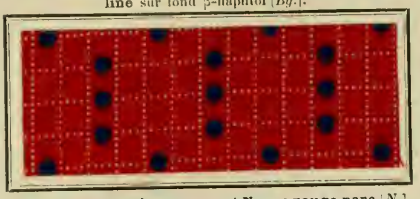
Bleu direct.

20 gr.	*Bleu marine rongeant N*
70 gr.	acide acétique à 6° B.
158 gr.	eau
20 gr.	acétine
600 gr.	épaississant I
30 gr.	glycérine
2 gr.	acide tartrique
100 gr.	tannin acétique 1 : 1
1.000 gr.	

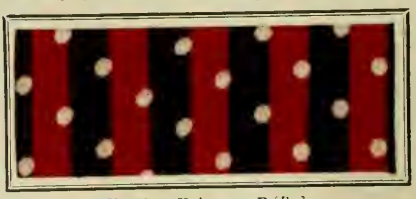
N° 143. — **Indigo bromé FB pâte et rouge paranitraniline** sur fond β-naphtol [*Bq.*].



N° 144. — **Bleu marine rongeant N** [*M.*].

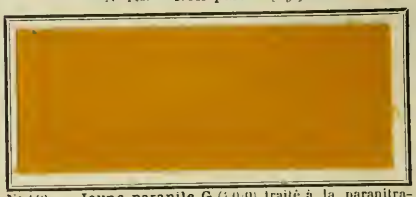


N° 145. — **Bleu marine rongeant N** avec **rouge para** [*N.*]



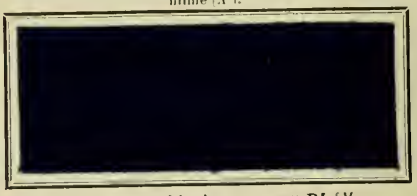
N° 146. — **Noir para R** [*Bq.*].

N° 147. — **Jaune solide Guinee R** (3 0/0) [*A.*].

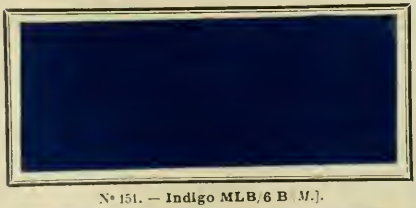


N° 148. — **Jaune paranile G** (4 0/0) traité à la paranitraniline [*A.*].

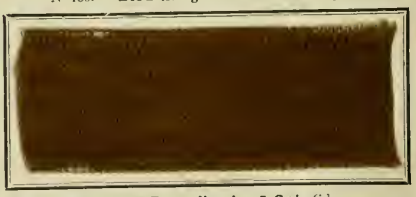
N° 149 — **Rose diamine FFB** [*C.*].



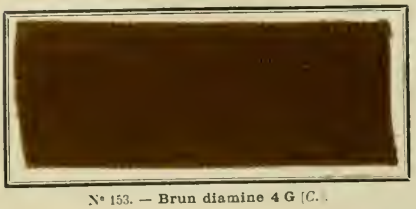
N° 150. — **Bleu thiogène nouveau BL** [*M.*].



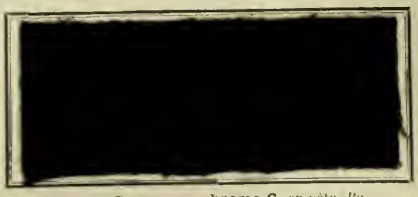
N° 151. — **Indigo MLB/6 B** [*M.*].



N° 152. — **Brun diamine 5 G** [*I. C.*].



N° 153. — **Brun diamine 4 G** [*C.*].



N° 154. — **Brun monochrome G.** en pâte [*Bq.*].

Épaississant I.

700 gr. amidon de blé
3.000 gr. eau
6.300 gr. adragante (60 : 1.000)
10 kgr.
Faire bouillir et refroidir.

Pour l'échantillon n° 145, on a opéré avec :

Bleu rongeant	*NFII*
Bleu marine rongeant N.	30 gr.
Acétine	10 gr.
Alcool méthylique	»
Glycérine	30 gr.
Eau	240 gr.
Epaississant II	300 gr.
Acide phénique	60 gr.
Tannin acétique 1 : 1	80 gr.
Hydrosulfite NF conc.	125 gr.
Gomme 1 : 1	125 gr.
	1.000 gr.

Épaississant II.

1.200 gr. amidon de blé
6.000 gr. eau
1.800 gr. adragante (60 : 1.000)
1.000 gr. acide acétique à 6° B.
10 kgr.
Faire bouillir et refroidir.

Blanc rongeant	*NFII*
Epaississant II	370 gr.
Kaolin en pâte 1 : 1	100 gr.
Hydrosulfite NF conc.	250 gr.
Gomme 1 : 1	250 gr.
Glycérine	30 gr.
	1.000 gr.

NOIR PARA R (*Farbenf. v. F. Bayer & Cie*).
(*Éch.*, n° 146.)

Le *noir para R* teint directement le coton sur bain de sulfate de soude alcalin ; on développe ensuite au foulard avec la diazo paranitraniline.

La nuance noir brun obtenue est solide au lavage ; elle se laisse ronger en blanc par la rongalite.

On peut se servir du *noir para R* pour foncer les nuances obtenues avec le *vert para* et le *brun para*.

Comme il se fixe, sur fond préparé au β-naphtol, par un court vaporisage, on peut obtenir, en traitant ensuite par la diazoparanitraniline, du rouge et du noir avec effets de rongeant blanc sur les deux.

Le tissu est préparé avec une solution de β-naphtol (25 gr. β-naphtol par litre), sécher, imprimer avec

80 grammes	*noir para R*	
100	—	glycérine
5	—	soude caustique à 36° B.
400	—	adragante 65/1000
415	—	eau
1.000 grammes		

Vaporiser 3 minutes au Mather-Platt, teindre au foulard avec la solution de paranitraniline diazotée, bien rincer et savonner au large, rincer, sécher, imprimer avec rongeant à la rongalite 25/100, vaporiser 5 minutes, laver et chlorer légèrement (à sec).

Par foulardage à froid, le *noir para R* donne des nuances intenses en ajoutant à la solution un peu de lessive de soude caustique. Le colorant ne dépose pas dans le bain de teinture, même en laissant au repos, pendant plusieurs jours.

On prendra :

35 grammes	*noir para R*	dissous dans
800	—	eau, ajouter
5	—	soude caustique à 36 B. et
20	—	savon monopole dissous dans
100	—	eau. Après refroidissement, ajouter
40	—	sulfate de soude crist.
1 litre environ		

On passera une ou deux fois dans le bain, sèche et développe ensuite également au foulard avec de la paranitraniline diazotée (12 gr. paranitraniline par litre).

Pour achever le développement, la marchandise sera étendue quelque temps, puis rincée à fond ; on savonne et sèche. La marchandise ainsi teinte pourra être rongée, à la manière habituelle, avec de la rongalite C.

ROSE DIAMINE FFB (*L. Cassella & Cie*).
(*Éch.*, n° 149.)

La nuance de ce rose se rapproche du *rose BD*, mais elle est un peu plus pure. Il se laisse facilement ronger, d'où son application pour l'impression.

Mode d'application des couleurs diamine.

BLEU THIOGÈNE NOUVEAU BL (*Farbw. v. Meister, Lucius & Brüning*).
(*Éch.*, n° 150.)

(Voir *R. G. M. C.*, ce volume, p. 195.)

Ce colorant fait suite au *bleu thiogène nouveau JL*, sa nuance est plus vive, il possède les mêmes qualités, et par sa solubilité et son unisson il est comparable aux colorants directs. Sa solidité au lavage et au foulon, tout en étant supérieure à celle du *bleu JL*, reste inférieure à celle des *blens* et *cyamines thiogènes*.

Son emploi est indiqué particulièrement pour la teinture en pièce, la teinture en appareils et l'impression.

INDIGO MLB 6 B (*Farbw. v. Meister, Lucius & Brüning*).
(*Éch.*, n° 151.)

La nuance de ce nouvel indigo bromé est plus claire et plus verdâtre que celle de *l'indigo MLB 2 B* (voir n° 147 du 1er mars de cette Revue, p. 79, échantillon n°s 13 et 14 de la planche 2), elle se rapproche de celle de *bleu méthylène*.

Son emploi en impression directe est recommandé pour l'article chemises et mouchoirs, vu sa solidité au lavage et au chlore. Il est ainsi intéressant

pour enluminages sur couleurs à la glace. *L'indigo MLB 6 B* à cause de sa grande solidité, se laisse difficilement ronger.

Le leucodérivé étant soluble, on peut teindre le coton, sous toutes ses formes, dans les appareils à circulation.

Teinture du coton. — *L'indigo MLB/6 B pâte* 20 p. 100 se réduit dans la cuve de teinture, il est inutile de préparer une cuve-mère. La cuve est montée comme suit :

On remplit la cuve d'eau chaude à 65-70° C. et ajoute, en premier lieu, la soude caustique, le carbonate de soude, l'huile turcone et l'hydrosulfite. On ajoute le colorant délayé avec de l'eau, remue et brasse encore une fois ; on abandonne ensuite quelque minutes. Le colorant se réduit rapidement, la cuve est prête quand le liquide est devenu jaune d'or.

Les quantités d'hydrosulfite, d'alcali et d'huile turcone varient selon la concentration de la cuve. Voici quelques chiffres :

Concentration de la cuve, g. d'Indigo MLB/6B pâte 20 % par litre	soude caustique à 40° B.	Carbonate de soude calcimé	d'huile Turcone	Hydrosulfite conc. poudre
—	—	—	—	—
1	2 cc.	2 gr.	1 cc.	1 gr.
5	5 cc.	5 gr.	2 cc.	1,5
10	6 cc.	6 gr.	4 cc.	2,5

Pour les écheveaux, on fait débouillir, puis teint 20 à 30 minutes, sous le bain, à 65-70° C., on exprime et laisse déverdir. Après la teinture, on savonne au bouillon, avec ou sans addition de carbonate de soude, traite dans un bain bouillant de carbonate de soude, ou 15 minutes, à 60-70° C., en bichromate en présence d'acide acétique, rince et sèche.

Le maximum de vivacité est obtenu par le savonnage, le traitement au bichromate rend la nuance plus verdâtre. Sur bains courants, on emploie environ 3/5 du colorant et de l'hydrosulfite et 1/4 de l'alcali employés pour monter le bain.

Les pièces se teignent au jigger; on donne 4 à 6 passages, à 65-70° C. Le bain doit être limpide et jaune d'or ; le tissu, au sortir du bain, est jaune pur. Après la teinture, on fait déverdir sur une course à air, sans enrouler préalablement, on rince et finit comme pour les écheveaux.

Pour teindre le coton en bourre, bobines, ou cannettes sur appareils à empaquetage, on fait déverdir, en donnant un bain oxydant après la teinture, de préférence, 15 minutes à 60-70° C. avec 1-2 p. 100 de bichromate et 0,5-1 p. 100 d'acide acétique, rince et sèche.

Les bobines et cannettes, teintes sur appareils à embrochage, s'oxydent à l'air et sont traitées au savon, au carbonate de soude ou au bichromate, comme les écheveaux.

Le coton en bourre peut aussi être teint sur barques, munies de rouleaux exprimeurs.

L'indigo MLB/6 B a plus d'affinité pour les fibres végétales que l'*indigo MLB* ; de ce fait les cuves s'épuisent plus complètement, la pénétration et la solidité au frottement et au lavage sont meilleures et les teintures dégorgent moins. La solidité à la lumière est tout aussi bonne que celle de l'*indigo MLB*, et l'*indigo MLB/6 B*, à la lumière artificielle, garde tout à fait sa belle nuance verdâtre.

La solidité au chlore est meilleure.

Pour la soie, les cuves sont montées comme pour la teinture du coton. On teint à 60-65° C., expose à l'air, rince, savonne 20 minutes au bouillon, avec 15 grammes de savon de Marseille par litre, rince et avive à l'acide sulfurique.

Impression. — Il faut choisir le procédé, en tenant compte que la nuance devient sensiblement plus rouge, en milieu fortement alcalin. Il faut donc, pour conserver un ton vif et verdâtre, employer seulement la quantité indispensable d'alcali. L'oxydation du leucoproduit, après le vaporisage, est assez lente et on doit rincer et abandonner un certain temps ou oxyder au bichromate, avant de savonner. Dans tous les cas il faut savonner ou traiter à l'eau chaude, pour obtenir une nuance vive et verdâtre.

Bleu 6B

100 grammes *indigo MLB/6 B pâte* 20 p. 100.
75 grammes glycérine.
50 grammes soude caustique à 40° B.
50 grammes glycose.
500 grammes british-gum
Chauffer à 40° C. jusqu'à réduction, refroidir et ajouter :
60 grammes sulfite de potasse à 40° B.
50 grammes huile d'olive.
50 grammes *hydrosulfite NF conc.* brev. 1 : 1
65 grammes eau
1 kilog.

Épaississant pour coupages.

350 grammes british-gum en poudre
475 grammes eau
50 grammes glycérine
100 grammes sulfite de potasse à 45° B.
25 grammes huile d'olive
1 kilog.

Imprimer, vaporiser 3 minutes au Mather-Platt, rincer à fond, laisser oxyder, savonner et rincer.

Brun diamine 4G et 5G (*L. Cassella & Cie*).
(*Éch.*, nos 152 et 153.)

Ces deux colorants sont recommandés pour obtenir, sur fils à tricoter et sur tricots, la nuance cuir. Ils unissent bien et montent même en bain fortement alcalin ou très savonneux. Ils peuvent être combinés aux autres *bruns diamines* ou aux *noirs diamine*.

Brun monochrome G en pate
(*Farbenf ab. v. F. Bayer*).
(*Éch.*, n° 154.)

Ce brun peut être teint, en un seul bain, ou sur laine chromée. Dans les deux cas, la nuance est solide au foulon, à l'épaillage et à la lumière, le coton n'est pas teint.

On peut nuancer ou mélanger le *brun monochrome*, à tous les colorants teignant sur chrome.

Pour teindre, on fait bouillir le colorant (2,5 à 5 p. 100) dans le bain, on ajoute le bichromate (1 à 2 p. 100), entre la laine, à 60-80° C. puis monte au bouillon ; après 45 minutes, on ajoute 2 à 3 p. 100 d'acide acétique et fait bouillir 1 heure à 1 heure et demie ; puis on rince.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé pour l'obtention de solutions stables d'oxyde cupro-ammoniacal *Chem. fab. Bettenhausen, Marquart & Schulz* (B. F. 399911, 25 février-10 juillet 1909).

On mélange aux solutions d'oxyde cupro-ammoniacal, préparées à la façon habituelle, une faible quantité (1 à 2 p. 100) d'une substance organique : glycérine, sucre, mannite, amidon, dextrine, gomme. On a ainsi des solutions renfermant 5 p. 100 et au-dessus de cuivre, sans protoxyde.

Nouvel oxydant et son procédé de fabrication *Société électrolytique des acétates français* (B. F. 399937, 8 mai 1908-10 juillet 1909).

On fait bouillir, pendant une demi-heure, du charbon de peuplier avec une solution d'acide chlorhydrique à 11° B., on lave le charbon, refait bouillir 20 minutes avec de l'eau distillée, sèche à l'air libre et calcine légèrement en vase clos. Sur le charbon encore chaud renfermé dans un récipient clos, on fait arriver de l'oxygène sous pression, qui est absorbé par le charbon.

Ce charbon oxygéné convertit immédiatement l'alcool en aldéhyde et acide acétique.

Procédé de fabrication de l'essence de térébenthine synthétique *A. Poulverel* (B. F. 400180, 23 mai 1908-10 juillet 1909).

On pyrogène l'huile de résine à une température de 400° C. environ, en présence d'un alcali caustique (chaux sodée).

L'auteur n'indique aucun chiffre relatif au rendement.

MATIÈRES COLORANTES

COULEURS MINÉRALES. — **Procédé de fabrication des outremers artificiels** *L. E. Nottelle et M. Corblet* (B. F. 391779, 29 juin-9 novembre 1908 ; voir cette *Revue*, p. 285).

Procédé de fabrication des outremers artificiels *L. E. Nottelle et M. Corblet* (B. F. 391780, 29 juin 1908-9 novembre 1908) (voir cette *Revue*, p. 285).

Dispositif pour la fabrication des outremers artificiels *J. Luciani et V. Battesti* (B. F. 399211, 15 avril 1908-23 juin 1909) (voir cette *Revue*).

Procédés de fabrication des outremers artificiels et dispositif permettant de les réaliser *J. Luciani* (B. F. 400103, 19 mai 1908-19 juillet 1909) (voir cette *Revue*).

AZOÏQUES. — **Procédé de préparation d'une matière colorante azoïque rouge convenant spécialement pour la fabrication des laques** *Wülfing, Dahl & Cie* (B. F. 400691, 11 mars-11 août 1909).

En chauffant le sel de sodium du colorant : 1,2 naphtylamine sulfonique + β-naphtol avec de l'anhydride acétique, il y a élimination d'une molécule d'eau et condensation de 2 molécules du colorant. Le nouveau colorant est rouge foncé, au lieu d'être rouge clair comme le colorant primitif.

GALLOCYANINES. — **Production de nouvelles couleurs de la série des gallocyanines** *Bayer* (1re addition 10585, du 23 février-30 juillet 1909, au B. F. 396564).

On prend, comme matière première, la gallocyanine : ac.gallique + nitrosodiéthylaniline, que l'on traite, comme dans le brevet principal.

Procédé pour la production de nouvelles gallocyanines sulfoniques et les produits qui en résultent *Bayer* (B. F. 399636, du 19 février-2 juillet 1909).

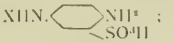
On condense les nitroso-amines aromatiques primaires ou secondaires avec le 1.2.3 pyrogallol-5. sulfonique. Les colorants formés ont le groupe sulfo dans la même position que le groupe carboxyle de la gallocyanine ordinaire ; ils sont plus solubles que les gallocyanines sulfonées du B. F. 380701.

Procédé de préparation de nouvelles matières colorantes bleues et violettes dérivant de la gallocyanine *Sandoz* (B. F. 399799, 20 février-7 juillet 1909).

Au lieu de faire agir, en milieu acide, les phénols sur les gallocyanines comme dans le B. F. 231326, on opère en milieu alcalin. Selon la température, la concentration et la durée, les colorants formés sont différents et vont du bleu pur au violet.

Dérivés de l'acide *p*-phénylènediamine sulfonique, colorants mono-azoïques qui en dérivent et procédé pour leur obtention *Badische* (B. F. 398969, 30 janvier 18 juin 1909).

Les sels de la *p*-phénylènediamine mono-sulfonique se condensent avec le chlorure de benzyle, substitué ou non, pour donner des corps de formule générale :



qui, diazotés, se combinent aux acides naphtolsulfoniques pour donner des colorants allant du rouge bordeaux au rouge violacé, se prêtant très bien à la fabrication de laques colorées.

Procédé de production de colorants chromatables rouges [*L. Cassella*] (B. F. 398980, 7 avril 1908-18 juin 1909).

L'introduction, dans les amino-azobenzène sulfoniques, du groupe alcoyloxy fournit des colorants rouges :

Ex. : ac. sulfanilique + *m*-amino *p*-crésoléther + *o*-crésotinique = colorant teignant la laine en jaune foncé virant au rouge foncé par chromatage.

1re addition 10542, du 26 mai 1908-23 juillet 1909.

L'introduction, dans la première molécule, d'un groupe alcoy-oxy-nitro, ou hydroxyle, forme des rouges plus intenses et plus bleutés.

Nouveau colorant mono-azoïque, insoluble dans l'eau et destiné spécialement à la fabrication des laques [*Act. Gesell. für anil. fabrik.*]. (B. F. 399132, 4 février-22 juin 1909).

Ex. : 6 nitro, 3 amino, 1 méthyle, 4 crésolate de méthyle + β-naphtol. Le colorant, rouge éclatant, est insoluble dans l'eau et l'huile.

Procédé de fabrication de nouveaux colorants [*Meister*] (B. F. 400590, 11 février 1909-31 juillet 1909).

Les diazo des amines : $R < \begin{matrix} NH.CO.C^6H^4NO \\ NH^2 \end{matrix}$ combinés avec le 2 amino-5-naphtol-7-sulfo ou ses dérivés, substitués dans le groupe amino, forment des colorants qui, après réduction du groupe nitro, peuvent être diazotés sur la fibre et combinés aux phénols et aux amines.

Ex. : *p*-nitrobenzyl, *p*-phénylène-diamine + acétyle 2.5.7 amino-naphtol sulfonique = colorant teignant directement le coton en rouge-bleu.

INDIGO. — **Production de colorants halogénés teignant encore à la manière de l'indigo** (*Société ind. chim.*), 4e add. 10345, du 6 avril 1908-19 juin 1909, au B. F. 372627.

On condense les dérivés isatiniques halogénés de la série benzénique ou naphtolénique avec l'indoxyl, ses homologues ou ses dérivés halogénés, ou on fait agir les dérivés halogénés de l'indoxyle sur l'isatine.

Les colorants obtenus teignent le coton, en cuve alcaline d'hydrosulfite, en nuances allant du violet rouge au bleu.

5e addition 10385, du 7 avril 1908-24 juin 1909.

Condensation des α-arylides du 2-3 dicétodihydro-1-thionaphtène ou de leurs dérivés avec l'indoxyl ou ses produits de substitution et traitement des produits condensés par des halogénants d'après le B. F. 372627.

Ex. : 3-oxy-1-thionaphtène (15 p.) sont condensés en solution alcaline avec 10 p. 7-nitrosobenzène. L'anilide formé est combiné, en solution alcaline alcoolique, avec l'indoxyle ou l'acétindoxyle. Le produit de condensation est brassé en présence de nitrobenzène, le colorant obtenu teint le coton sur cuve en bleu violet devenant plus rougeâtre par savonnage.

6e addition 10413, du 10 avril 1908-3 juillet 1909.

Condensation des dérivés isatiniques de la série des naphtalènes avec l'oxythionaphtène.

Ex. : La 5 bromo-β-naphtisatine (p. f. 300° C.) et le 3-oxy-1-thionaphtène forment un colorant teignant le coton sur cuve en violet gris solide.

Production de dérivés poly-halogénés de l'indigo [*Badische*] (B. F. 399285, 9 février-25 juin 1909).

Au lieu d'opérer à une température pas trop élevée, comme dans le B. F. 310926, on opère, au bain d'huile à 170° C., en faisant agir le brome sur l'indigo en poudre. On obtient 90 p. 100 d'indigo tribromé.

Procédé de fabrication d'oxydes des colorants de la série du thio-indigo [*Meister*] (B. F. 399645, 27 avril 1908-2 juillet 1909).

L'oxydation du thio-indigo les transforme en oxydes se dissolvant à chaud dans les alcalis et les sulfites neutres.

Ex. : 10 p.-thio-indigo sont introduites lentement, en remuant, dans 100 à 250 p. d'acide nitrique concentré et froid : après 24 à 48 heures, on dilue avec de l'eau, filtre, lave et sèche. La réaction est :

$$C^{16}H^8O^2S^2 + O = C^{16}H^8O^3S^2$$

Pour appliquer ces nouveaux colorants, on les dissout dans une solution de sulfite de sodium, on passe le tissu dans cette solution, sèche et passe en acide chlorhydrique chaud et dilué, on obtient des teintes rouges solides.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Colorants teignant la fibre végétale** [*L. Haas*] (B. F. 400022, 15 mai 1908-16 juillet 1909).

Action du nitrosophénol sur le carbazol et sulfuration du produit par l'action de polysulfures alcalins.

Ex. : 1 kg. carbazol, 10 kg. sulfurique à 66° B., 800 gr. nitrosophénol et 8 kg. sulfurique à 66° C. La masse fluide est versée sur de la glace, on filtre, lave et exprime le produit modéré. Ce dernier délayé dans un peu d'eau est chauffé en vase ouvert avec 1 kg. à 1 k. 5 sulfure de sodium cristallisé, puis on introduit 1 kg. à 1 kg. 5 soufre, desséché et fait fondre le tout sans dépasser 250° C. Le colorant est purifié comme d'habitude, il teint le coton en bleu très vif, résistant à la lumière et au chlore.

ANTHRACÈNE. — **Procédé pour la production de dérivés de l'anthraquinone halogénée** [*F. Bayer*] (1re addition 10404, du 29 janv.-3 juil. 1909, au B. F. 386599).

Au lieu de partir des anthraquinones sulfoniques, on part des nitro-anthraquinones. Les produits obtenus servent de matières premières pour la fabrication de matières colorantes, qui, par diazotation et combinaison au β-naphtol, deviennent solides au savon.

Production de nouveaux composés anthracéniques [*F. Bayer*] (B. F. 399495, 6 janvier-29 juin 1909).

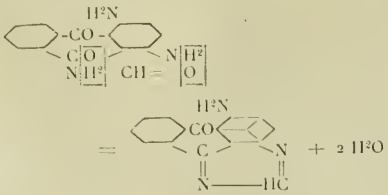
Condensation, en présence d'un agent (chlorure de phosphore, ou d'acides, anhydrides, etc.), d'acides carboxylés bibasiques ou de leurs dérivés avec les amino-anthraquinones.

Ex. 22 p. 1-amino-anthraquinone, 12 p. de succinique et 100 p. nitrobenzène sont chauffés, jusqu'à disparition de l'amino-anthraquinone, après refroidissement on filtre.

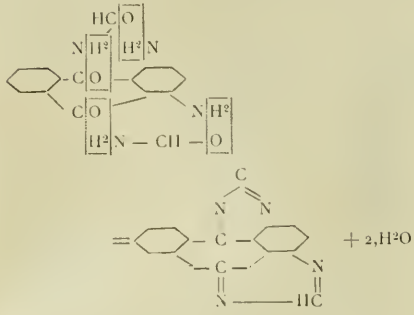
Le colorant teint le coton, en jaune, sur cuve à l'hydrosulfite.

Production de composés anthracéniques [*F. Bayer*] (B. F. 400500, 5 mars-28 juillet 1909).

On condense les α-amino-anthraquinones ou leurs dérivés avec des amides d'acides, à l'exception des urethanes, on obtient ainsi des pyramidones ou des pyrimidines.



et avec 2 molécules :



Ex. 10 p. 1. 4 diaminoanthraquinone, 50 p. formamide sont chauffés, à 180° C., jusqu'à coloration jaune. On filtre le produit en aiguilles, qui doit être une dipyrimidine.

Pigments à base de naphtanthraquinone et de ses dérivés [*Badische*] (B. F. 400632, 9 mars-2 août 1909).

La naphtanthraquinone (Elbs *Ber.* 19, 2209), mélangée à l'alumine hydratée, le kaolin, etc., peut servir de pigment coloré, de nuance jaune verdâtre pur et d'un grand pouvoir colorant.

Les propriétés générales de cette laque seraient supérieures à celles des laques d'auramine, sauf les laques jaune verdâtre connues.

Productions de couleurs de la série de l'anthracène [*F. Bayer*] B. F. 400653, 10 mars-4 août 1909).

On condense, en présence d'un agent, les amino-anthraquinones ou dérivés avec le chlorure de benzoyle, les acides monocarboxylés, etc.

Ex. On fait bouillir, une demi-heure, 10 p. 1 amino-anthraquinone, 100 p. nitrobenzène et 10 p. chlorure de benzoyle. Le produit cristallisé est filtré.

Pour teindre avec, on délaie 40 kilogrammes de pâte à 10 p. 100, dans 40 litres d'eau, chauffée à 30-40°, ajoute 5 kilogrammes C. lessive de soude à 30° B. et 40 kilogrammes hydrosulfite à 17° B., complète à 2.000 litres avec de l'eau froide et ajoute 80 kilogrammes sel marin. On teint à froid, dans ce bain, 100 kilogrammes de coton; après 1 heure, on exprime, expose à l'air, rince, acidule et savonne. Le jaune obtenu est grand teint.

DIVERS. — **Fabrication d'un sel chimique applicable aux teintures en noir solide, sur tous les genres de textiles en général** [*F. Bertrand*] (B. F. 400743, 20 juin 1908-6 août 1909).

On chauffe, à 100° C., parties variables d'acide sulfurique, de sulfure de fer, de naphtalène, d'aniline et de nitrate de cuivre.

Le sel formé teint en noir, à froid, tous les textiles.

FIBRES TEXTILES

SOIE ARTIFICIELLE. — **Procédé et appareil pour le filage des textiles artificiels à base de coton nitré** [*Société des celluloses Planchon*] (B. F. 399218, 15 avril 1908-23 juin 1909).

En vue d'augmenter la production du fil, d'après le procédé du B. F. 399218, et de régulariser la grandeur des spires, l'inventeur a combiné l'appareil suivant :

Chaque élément de l'appareil comprend une filière tournante *c* débitant le fil et formant les spires, et un pot tournant *d*, dans lequel les spires s'arrangent en forme de cocon.

Les filières sont alimentées par des cylindres-réservoirs *a*, chacun d'eux pouvant fournir à une ou plusieurs filières; dans l'appareil montré comme exemple, chaque cylindre n'alimente qu'une seule filière.

Le cylindre-réservoir *a*, occupant la partie supérieure de l'élément, est vu en coupe à droite de la fig. 2. Il est muni d'un piston *e*, dont la tige *f* sort à la partie supérieure par une presse-étoupes.

Au-dessous du piston, on introduit le collodion par un tuyau *g*, fig. 1, muni d'un robinet *h* et branché sur la conduite *j*, qui dessert tout l'appareil. Au-dessus du piston, on introduit l'air ou le gaz comprimé par un tuyau *k* muni d'un robinet *i* et branché sur la conduite *l*, qui dessert également tout l'appareil. On peut échapper cet air par un tuyau *m* muni d'un robinet *n* et relié à la conduite *q* desservant encore tout l'appareil. Enfin le cylindre est muni d'un manomètre *p* indiquant la pression sur le piston *e*, et de deux repères *o*, *o* indiquant à l'extérieur, sur la tige *f*, la position du piston dans le cylindre.

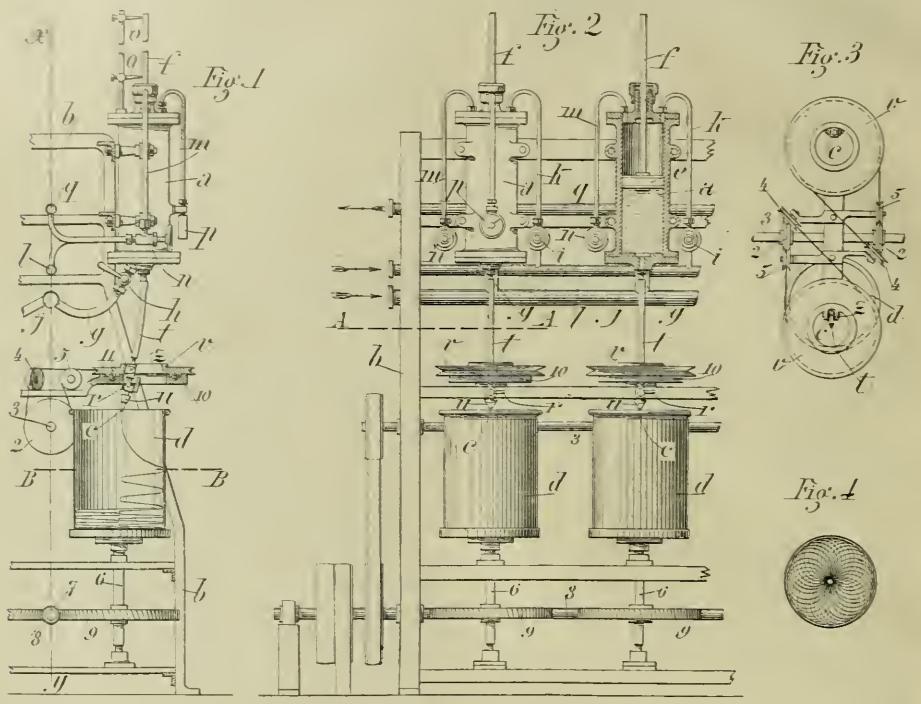
La filière *c* dans l'exemple choisi est montée à l'extrémité d'un tuyau flexible *t* raccordé au fond inférieur du cylindre, elle est munie d'un robinet *r* et d'une chambre *u* contenant un filtre, elle reçoit un mouvement pendulaire conique au moyen d'une poulie horizontale *v*, largement évidée en son centre et tournant sur un plateau fixe 10, avec intermédiaire de billes 11. La filière est attachée par une articulation *s* en un point de la circonférence de l'évidement de la poulie *v*, et cette dernière reçoit un mouvement de rotation par une corde sans fin passant sur la poulie 2 fixée sur l'arbre longitudinal 3 et sur les poulies de renvoi 4 et 5, fig. 1 et 3. L'extrémité *c* de la filière décrit ainsi un cercle concentrique à l'axe du cylindre. L'arbre 3 reçoit son mouvement de l'arbre de commande 8 au moyen d'une courroie.

Le pot tournant *d* tourne autour d'un axe vertical 6, il est disposé au-dessous de chaque filière dans une

p[illegible] telle que son rayon corresponde au diamètre du cercle décrit par cette filière. Il est animé d'un mouvement lent de rotation, au moyen d'une vis sans fin 7 calée sur l'arbre de commande 8 et engrenant avec la roue 9 calée sur l'arbre 6.

Le pot tournant *d* est rempli d'un liquide coagulant, dont la composition peut varier suivant la nature des fils, et qui sera de préférence préparé suivant les indications du brevet français n° 361960, du 4 décembre 1905.

On comprend que le fil sortant de la filière *c* et descendant dans ce liquide se solidifie et, par suite du mouvement de la filière, se dépose dans le pot *d*, sous forme de spires, qui se superposeraient si le pot était



Appareil pour le filage de la soie artificielle.
Fig. 1, coupe d'un élément; fig. 2, élévation d'une partie de l'appareil ; fig. 3, coupe AA ; fig. 4, coupe BB.

immobile, mais qui, par suite du mouvement de rotation donné à ce pot, se déplacent de la manière montrée par la fig. 4, et forment en définitive un bloc ou cocon facile à transporter pour les manipulations suivantes, et pouvant se dévider sans ruptures et sans pertes de matière.

Procédé pour produire des dérivés solubles de la cellulose (*L. Lilienfeld*) (B. F. 399460, 13 février-29 juin 1909).

La viscose préparée à la manière ordinaire par l'action d'un alcali et du sulfure de carbone sur la cellulose (xanthate de cellulose ou xanthate d'alcali-cellulose) est un produit assez instable. La viscose purifiée d'après les différents procédés connus, qu'elle se présente sous la forme des précipités obtenus dans sa purification ou en solution, se décompose en peu de temps. Les dérivés de la viscose purifiée ou non, par exemple ceux qu'on obtient en la traitant par des sels de métaux tels que le zinc, etc., se comportent de la même façon.

On a trouvé qu'en traitant la viscose (xanthate de cellulose) et ses dérivés par des manganates, permanganates ou par d'autres corps possédant les mêmes propriétés oxydantes, on obtient des produits ayant des propriétés spéciales. Ils présentent, à l'état sec, de la stabilité et se dissolvent dans les alcalis dilués ; quand on observe certaines conditions dans leur préparation, ils se dissolvent aussi dans l'ammoniaque et éventuellement dans l'eau chaude.

Ces produits, leurs dérivés, ainsi que leurs solutions, peuvent s'employer dans tous les cas où la cellulose dissoute et ses dérivés solubles trouvent leur application.

Ex. : 10 kilogrammes d'un sel de zinc de la viscose préparée à la manière ordinaire et dissous dans une lessive de soude de 3 à 15 p. 100 (la viscose contenant environ de 300 à 360 grammes de cellulose) sont clarifiés, s'il est nécessaire, par filtrage ou collage et traités, en agitant bien, par une solution contenant environ 2 ou 3 litres d'eau de 50 à 180 grammes de permanganate de potassium ou la quantité équivalente de manganate de potassium. Le mélange soumis à la réaction passe par un état gélatineux, puis finalement redevient mobile.

Procédé de fabrication de dissolutions stables de cellulose pour l'obtention de fils artificiels [*P. Friedrich*] (B. F. 400321, 13 février-24 juin 1909).

Il se trouve que les dissolutions de cellulose dans une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre, qui autrement, à cause de leur sensibilité à la chaleur, ne s'obtiennent et ne se conservent que grâce à une réfrigération, deviennent très stables lorsqu'on y ajoute des hydrates de carbone. Elles supportent alors sans inconvénient des températures de 30 à 40° et se conservent par suite sans aucune réfrigération. De plus, les produits obtenus résistent énergiquement à l'eau et possèdent une grande élasticité.

Des fils fins, obtenus avec ces masses, ne se collent pas les uns aux autres et ont le brillant de la soie.

Ex. : Dans un malaxeur on prépare, de l'une des manières usuelles, une dissolution de 7 p. 100 de cellulose dans une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre, et l'on ajoute à l'ammoniaque une petite quantité de glycérine, afin d'augmenter la solubilité de l'hydrate d'oxyde de cuivre. Il ne faut alors pas plus d'ammoniaque (AzH) pure que ne l'exige le poids de la cellulose. A la dissolution obtenue ainsi en peu de temps et sans aucune réfrigération, on ajoute progressivement environ 35 p. 100 (du poids de la cellulose) de sirop de fécule, puis on malaxe le tout pendant un certain temps. La masse est alors prête à être employée.

BLANCHIMENT

Procédé et appareil pour décreuser, blanchir et teindre la soie [*Société Schmid*] (3e add. 10540, du 30 mars 1908-19 juin 1909).

Voir *Revue mensuelle du blanchissage, du blanchiment et des apprêts* (octobre 1909, p. 109).

Blanchiment des matières textiles écrues par la stéarine émulsionée [*E. Lasbordes*] (B. F. 399514, 8 février-30 juin 1909).

Voir *Revue mensuelle du blanchissage, du blanchiment et des apprêts* (octobre 1909, p. 109).

Procédé de décreusage et de blanchiment [*Jean Vernier*] (B. F. 398985, 7 avril 1908-18 juin 1909).

Voir *Revue mensuelle du blanchissage, du blanchiment et des apprêts* (octobre 1909, p. 109).

TEINTURE. — **Machine à teindre à mouvement de va-et-vient du bain** [*L. Mascelli*] (2e add. 10478, du 5 mai 1908-12 juillet 1909, au B. F. 380671).

Cette addition a pour but de généraliser l'emploi de la machine ayant fait l'objet du brevet principal et d'une première addition, à toutes les opérations se rapportant à la teinture, telles que mordançage, fixage, relevage, savonnage, rinçage, charge, etc.

Procédé pour l'application des divers colorants au soufre sur coton et fibres analogues, sous toutes leurs formes accessibles à la teinture [*F. Dupetit*] (B. F. 399124, 9 avril 1908-9 juillet 1909).

La caractéristique essentielle du procédé consiste :

1° A retarder l'oxydation, en produisant en bain acide, sur le tissu, une mince couche pelliculaire d'un gaz sans action sur le tissu empêchant simplement l'action de l'air ;

2° A produire sur le tissu, immédiatement après la teinture dans le même bain acide, l'action réductrice de l'acide sulfhydrique, qui uniformise ainsi la teinture dont certaines parties ont déjà été oxydées.

Le procédé est réalisé de la façon suivante :

On prépare le bain de teinture de la façon habituelle : colorant soufré, sulfure de sodium, carbonate de soude Solvay, et l'on ajoute du bicarbonate de soude, du sulfate de soude ou sel marin.

Les bains peuvent, par exemple, être composés de la façon suivante :

1er exemple de teinture sur jigger à air libre :

Manœuvrer 2 bouts :

Eau bouillante.	200 litres.
Sulfure de sodium calciné. . .	250 grammes.
Carbonate de soude Solvay . .	500 —

Ajouter : 2 bouts.

Indigo katiguène R L extra Friedr. Bayer et Ce.	2 kilogr.
Sulfure de sodium calciné . .	2 —
Bicarbonate de soude	5 —

Ajouter :

Sulfate de soude . . . . . (donner 7 bouts).	10 kilogr.

Dans l'un des bains de teinture ainsi préparés, on teint de la façon habituelle sur jigger à air libre. On donne 8 à 10 passages, puis directement, après le dernier tour, on passe en milieu fortement acide à froid, et ce sans exprimage, rinçage ou oxydation préalable.

On peut opérer en bain acide, par exemple pendant 28 minutes, soit en jigger, soit sur traquet. Le bain pourra par exemple avoir la constitution suivante :

Exemple. — Sur traquet :

Eau froide	700 litres.
Acide acétique	10 —

Il se produit par cette opération, par suite de l'adjonction du bicarbonate de soude au bain de teinture, un dégagement d'acides carbonique et sulfhydrique naissants sur le tissu même, dont l'un préserve la teinture de l'oxydation, et dont l'autre, en réduisant les parties oxydées, uniformise la teinte.

Après le passage en bain acide, on lave en eau courante, pour chasser les dernières traces d'acide et on laisse la pièce s'oxyder d'elle-même ou par bain oxydant.

On observe, dans le cours de ce dernier rinçage, que la nuance se développe d'une façon progressive, au fur et à mesure que l'acidité diminue.

On peut compléter la fixation du colorant par un passage dans un milieu oxydant, bichromate ou eau oxygénée ou tout autre agent de même nature chimique. On peut aussi, dans certains cas, soit rincer directement après le bain acide et fixer subséquemment avec les agents oxydants, soit supprimer le rinçage après le bain acide et fixer comme ci-dessus au moyen d'un oxydant.

Comme exemple de bain oxydant, on peut donner le suivant :

Sur le traquet manœuvrer 20 minutes et laver :

Eau froide.	700 litres.
Bichromate de potasse	500 grammes.
Bisulfite de soude à 40° B . . .	5 litres

Procédé de fabrication de tissus de laine pour obtenir en une seule teinture plusieurs tons dégradés (*E. Roussel*) (B. F. 402588, 10 février-31 juillet 1909).

L'expérience démontre que les laines de finesses ou d'origines différentes ne se comportent pas toujours de même façon à la teinture et prennent souvent des tons différents.

Le procédé tient compte de cette affinité plus ou moins grande des laines pour la teinture. Il est basé sur la recherche des laines qui présentent en teinture les plus grands écarts naturels et sur l'augmentation de ces écarts par le blanchiment des laines qui rendent le plus clair.

Le fabricant emploie donc en écru les laines qui rendent plus foncé et en blanchi celles qui rendent plus clair. Il les mélange aussi de différentes façons et dans diverses proportions soit avant la filature, soit en retordant ensemble des fils de laine écrue, de laine blanchie, ou de ces laines mélangées.

Et, par tous les moyens de l'art du tisserand usités pour les étoffes tissées en couleurs : ourdissages, tramages, armures, jacquards, etc., le fabricant règle les effets voulus, c'est-à-dire les dessins du tissu qui paraîtront par les différences de coloris. Une seule teinture employée couramment pour les étoffes de laine donne autant de tons dégradés que le fabricant en a recherchés.

IMPRESSION. — **Procédé et appareil pour l'application de dessins en couleurs sur des étoffes ou des tissus tissés, feutrés, filés, tricotés, etc., et sur les vêtements confectionnés avec des tissus en employant des échantillons ou patrons** (*R. Gottlieb*) (B. F. 399694, 18 janvier-5 juillet 1909).

On fait passer le tissu tendu avec le modèle, qui par exemple peut être une dentelle, devant une batterie de pulvérisateurs, qui lancent sur le tissu un liquide tinctorial.

Production de couleurs d'impression contenant, à l'état de dérivés leuconiques, des colorants teignant en cuve (*Société Industrie chimique*) (B. F. 400460, 5 juin 1908-28 juillet 1909).

Jusqu'à présent, on obtenait, en imprimant les colorants teignant en cuve, surtout ceux de la série de l'indigo et du thioindigo en poudre, avec de la soude caustique ou du carbonate de soude et du sulfoxylate de sodium, des résultats très mauvais et de beaucoup inférieurs à ceux obtenus avec les produits en pâte. Cependant, la préparation d'une pâte finement divisée étant coûteuse, en raison des manipulations auxquelles il faut soumettre le produit en poudre et, de plus, la pâte perdant facilement son pourcentage lors des voyages, changements de température, etc., il était tout indiqué de chercher à imprimer ces produits en s'en servant directement à l'état de poudre.

Dans le procédé d'impression de la pâte, la couleur se composait de la pâte du colorant, de soude carbonatée ou caustique et de sulfoxylate de sodium (on peut aussi employer le protoxyde d'étain en rendant la couleur plus fortement alcaline); la réduction du colorant et sa fixation simultanée se faisaient alors par un passage au Mather-Platt, où le sulfoxylate se décomposant réduisait le colorant capable de teindre en cuve et le fixait à l'état de dérivé leuconique sur le tissu.

Bien que n'exigeant pas pour les dérivés halogénés de l'indigo d'installations spéciales de vaporisage exemptes d'air, ce moyen de fixation était cependant plus difficile pour certains colorants dérivés du thioindigo, qui, en outre, demandaient une quantité de soude caustique très forte dans la couleur d'impression, ce qui présentait un grand désavantage dans la pratique. De plus, ces couleurs d'impression, contenant d'assez fortes quantités de sulfoxylate de sodium, étaient assez chères, en raison du prix élevé de ce produit; de plus, pour la dissolution du sulfoxylate lors de la préparation de la couleur d'impression, il ne fallait pas dépasser une certaine température, ce qui exigeait de la surveillance.

La demanderesse a trouvé que ces colorants s'impriment très bien à l'état de leucodérivés et que ces leucocomposés, formés en présence d'un épaississant réducteur, tel que la dextrine et la glycérine, se conservent parfaitement pour en permettre l'emploi à cet état dans la pratique.

Il est probable que cet épaississant les maintient dans une sorte d'état colloïdal, qui favorise leur fixation d'abord à cause de leur forme réduite, ensuite en raison de leur division parfaite dans ledit épaississant, qui, en même temps, empêche leur réoxydation dans la couleur.

Exemple I. — a) *Couleur-mère* :

40 grammes de *bleu ciba 2 B* en poudre, et
350 grammes de dextrine en poudre

sont mélangés à sec et empâtés avec :

300 grammes de carbonate de potassse à 1000 : 1000,
50 — de glycérine, et
260 — de gomme du Sénégal à 1000 : 2000.

On passe au moulin à couleurs.

b) *Epaississant DG.*

Il est composé de :

460 grammes de dextrine blonde;
200 — d'eau, et
340 — de gomme du Sénégal à 1000 : 2000.

c) *Couleur d'impression.*

Elle est composée de :

400 grammes de couleur-mère;
80 — de soude caustique à 36° B.;
24 — d'hydrosulfite de soude en poudre, et
496 grammes d'épaississant DG.

On chauffe, en agitant la couleur, la température peut monter jusqu'à 90° C. La réaction est terminée lorsque la couleur est jaune or.

Ce numéro a été mis à la poste, à Tours, le 1er octobre à 7 heures du soir.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre.

Tours. — Imprimerie E. Arrault et Cie.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DE LEURS APPLICATIONS AUX TEXTILES

13e Année — N° 155. — Tome XIII — 1er Novembre 1909

SUR LA PRÉSENCE DU FER DANS LE COTON MERCERISÉ

Par MM. LÉON LEFÈVRE et ÉMILE BLONDEL.

Nous recevons, au sujet de l'article paru sous ce titre, dans le dernier numéro de la Revue, l'intéressante lettre suivante :

« Je lis, dans le dernier numéro de la *Revue*, la note, aussi intéressante que suggestive, relative à une contestation en Douane, contestation née d'analyses émanant de chimistes, dont la valeur et le talent peuvent être incontestables, mais dont les déductions et par suite le jugement, pèchent absolument par l'inexpérience des choses qui sont, pour nous techniciens, du domaine de l'observation journalière.

« Je suis heureux que les quelques fils que vous m'avez demandé de merceriser, vous aient donné satisfaction, pour les expériences auxquelles vous vous êtes livré ; j'avoue que, ne sachant pas ce que vous deviez faire, j'avais suivi vos indications sans saisir, en quoi que ce soit, leur portée.

« Le différend soulevé est extrêmement intéressant et vous me permettrez de vous adresser, à son sujet, quelques observations, qui n'ont pour unique but que de l'éclairer.

« Je n'étonnerai personne en disant que le fer existe en quantité notable dans tous les végétaux, et comme pour l'arsenic, les réactions qui le décèlent sont tellement sensibles, qu'il est très rare de n'avoir pas à caractériser sa présence dans les fibres végétales ; disons cependant qu'il ne se révèle, surtout dans le coton, qu'à dose infinitésimale, comme l'ont d'ailleurs montré les analyses que vous avez pratiquees sur le coton « Maco » naturel.

« Ce ne sont pas, croyez-le bien, les 1,5 p. 100 d'oxyde de fer contenus dans les cendres de ce coton qui lui communiquent sa couleur, pas plus que les 8 p. 100 trouvés dans les cendres du coton mercerisé par moi, teneur qui est incapable de nuire à la pureté du blanc. Et, si le coton écru prend, sous l'influence du mercerisage, une teinte plus foncée, il faut l'attribuer, non pas à la présence du fer, mais à l'oxydation de la matière colorante du coton sous l'influence alcaline de NaOH. L'influence de la chaux à l'état d'hydrate, qui n'introduit pas de fer, est exactement la même, et c'est une caractéristique bien connue, que le premier effet des lessives caustiques sur la fibre cotonneuse, est de développer l'intensité de leur coloration, comme elles développent la coloration de la puce ou feuille adhérente.

« Il est constant aussi que l'acidification même faible ramène la coloration au-dessous de la nuance primitive, sans toutefois donner du blanc, au sens propre du mot.

« La véritable cause de l'augmentation de la teneur de la fibre en oxyde de fer, ne nous a jamais échappé, et nous devons, en fabrication, tenir compte des conditions qui provoquent la fixation de cet oxyde de fer, si faible soit-elle, 8 p. 100 de la cendre, soit 6,5 p. 100 d'apport nouveau. Il y a loin encore de cette faible proportion, à un apport par teinture, si peu intense que soit celle-ci ; l'analyse inséparable auxiliaire de toute bonne pratique industrielle vous l'a bien démontré.

« Voici, à mon avis, quelles sont les causes d'apport du fer en cours de l'opération du mercerisage : le mercerisage s'effectuant par immersion en soude caustique, à forte concentration, on pourrait, à priori, penser qu'il ne peut, au cours de cette opération, s'effectuer un apport de fer sur la fibre qui y est soumise, et ce d'autant plus que la fonction alcaline préjuge, en principe, la précipitation des sels de fer qui pourraient exister et qui devraient ensuite s'éliminer aux lavages. Mais si l'on envisage de plus près, les phénomènes susceptibles de naître et les réactions mises en œuvre, on remarquera que les cotons soumis au mercerisage, qu'ils aient été faiblement débouillis, c'est-à-dire mouillés à l'eau bouillante, ou lessivés, abandonnent, à la soude caustique du mercerisage, une notable quantité de matières pectiques, des homologues solubles de la cellulose, et que le lavage à chaud, pratiqué pour éliminer la soude, concourt, particulièrement après la formation de l'alcali-cellulose, à la séparation de ces homologues solubles de la cellulose.

« C'est justement l'introduction de ces matières pectiques dans la soude du mercerisage, qui lui communique la faculté de dissoudre l'oxyde de fer. Et comme les organes de machines à merceriser sont forcément en fer, qu'il suffit d'un peu

d'inaction, de brouillard ou de vapeur d'eau pour y déterminer de la rouille, celle-ci se dissout dans la soude chargée de matières pectiques, comme elle se dissoudrait dans la soude additionnée d'acide tartrique et de glycérine. Cette action dissolvante est d'autant plus marquée, que l'on utilise les eaux de lavage du mercerisage à la préparation des lessives nouvelles; il nous est souvent arrivé d'être obligé d'utiliser, pour d'autres usages, des soudes trop chargées de fer et nécessitant, pour l'élimination de l'oxyde de fer, des acidages trop énergiques. Car, si l'acidage après mercerisage est d'un usage assez courant, surtout avec les eaux bicarbonatées qui donnent naissance, sur la fibre, à un dépôt de carbonate de chaux, il n'est pas indispensable. Le fait, en tout cas, que les soudes de mercerisage dissolvent la rouille, qui recouvre parfois les organes des machines à merceriser, tiennent cette rouille en solution et la transportent sur le coton, ne nous a pas échappé et nous devons en tenir compte et le surveiller. Au résumé, dans la pratique courante, l'acidage a son action limitée à la dissolution du carbonate de chaux et à la saturation des dernières traces de soude, et, dans les conditions de concentration où il se pratique, il est sans action sur l'oxyde de fer, fixé sur la fibre, dans les conditions et sous les influences que je me suis efforcé de mettre en lumière.

« Veuillez excuser, mon cher ami, le développement donné à une suite d'observations qui ne devront pas manquer d'intérêt pour les malheureuses victimes du laboratoire de la douane portugaise, ce sont les petits ennuis de la science *officielle* !!! Quand donc se décidera-t-on à admettre que les compétences ont des limites, et que la spécialisation est indispensable si on veut éviter ces grossières erreurs, qu'un choix judicieux des chimistes appelés à se prononcer, dans des circonstances aussi délicates, éviterait sûrement. Agréez, etc. »

Je remercie sincèrement M. Blondel d'avoir bien voulu compléter très heureusement mon travail sur la présence du fer dans le coton mercerisé, en expliquant la provenance de ce fer par des déductions tirées de la pratique journalière du mercerisage.

J'ajouterai que je n'ai jamais cru que c'était l'oxyde de fer contenu dans les cendres du coton mercerisé qui donnait, au tissu, sa teinte jaune ocre caractéristique, j'ai simplement fait observer que du coton blanchi et teint avec un sel de fer, en petite quantité, n'était pas plus coloré que le coton mercerisé et, cependant, ses cendres renfermaient une proportion beaucoup plus considérable d'oxyde de fer.

Sur ce point comme sur les autres, je suis entièrement d'accord avec M. Blondel.

L. L.

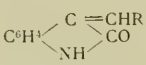
LES ISO-INDOGÉNIDES

Par MM. A. WAHL et P. BAGARD.

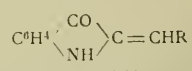
Nous avons indiqué, dans une communication précédente, les idées théoriques qui nous ont permis de prévoir l'aptitude réactionnelle de la fonction méthylénique de l'oxindol (1). Nous avons fait connaître également, d'une façon très sommaire il est vrai, les conditions dans lesquelles l'expérience est venu confirmer ces prévisions ; le présent mémoire a pour but de préciser ces conditions.

L'oxindol, qui nous a servi de matière première, a été obtenu par la réduction de l'acide orthonitrophénylacétique, que nous avons préparé d'après la méthode de A. Reissert (2). Celle-ci consiste à condenser l'orthonitrotoluène avec l'oxalate d'éthyle sous l'influence d'éthylate de sodium et à oxyder par l'eau oxygénée l'acide orthonitrophénylpyrurique qui prend naissance. Nous avons trouvé que le moyen le plus commode pour purifier l'oxindol ainsi obtenu, c'est de le distiller dans le vide ; il distille vers 195°, sous 17 millimètres, sous forme d'un liquide incolore cristallisant aussitôt en une masse blanche fondant vers 120-125°.

L'oxindol se condense avec les aldéhydes aromatiques, pour donner des composés isomères des indogénides de Baeyer (3) et auxquels on peut donner le nom d'*iso-indogénides* (1) : ce terme avait déjà été proposé, à quelques jours d'intervalle, par MM. Czaplicki, Kostanecki et Lampe (2). Ils étaient arrivés, au cours d'un travail entièrement différent, à concevoir théoriquement l'existence de combinaisons de la forme (I), auxquels ils ont donné par anticipation le nom d'iso-indogénides



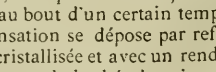
(I) Iso-indogénides.



(II) Indogénides.

Les iso-indogénides des aldéhydes aromatiques se préparent en chauffant à l'ébullition une solution alcoolique d'oxindol et d'aldéhyde en proportions moléculaires, à laquelle on a ajouté une trace de pipéridine ; au bout d'un certain temps, le produit de la condensation se dépose par refroidissement sous forme cristallisée et avec un rendement allant de 70 à 90 p. 100 de la théorie suivant les cas.

Benzylidène-oxindol :



L'iso-indogénide de la benzaldéhyde se prépare de la manière suivante : on dissout 0 gr. 7 d'oxin-

(1) *R. G. M. C.*, t. XIII, p. 153 (1909).
(2) Reissert, *D. chem. G.*, t. **30**, p. 1036 et t. **41**, p. 3925.
(3) A. V. Baeyer, *D. ch. G.*, t. **16**, p. 2196. Nœlting, *Bull. Soc. chim.* [3], t. **27**, p. 835.

(1) Voir Comptes Rendus, t. **149**, p. 132.
(2) *D. ch. G.*, t. **42**, p. 827.

dol $\left(\frac{M}{200}\right)$ et 0 gr.5 de benzaldéhyde dans 10 centimètres cubes d'alcool méthylique et à cette solution on ajoute 2 gouttes de pipéridine ; on chauffe au bain-marie, le liquide prend une teinte jaune devenant de plus en plus intense. Au bout de quelques heures d'ébullition, le produit de la réaction se dépose et par refroidissement le tout se prend en un magma d'aiguilles jaunes. Par recristallisation dans la benzine, on obtient des aiguilles jaunes brillantes fondant à 175-176°, insolubles dans les alcalis, solubles dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune verdâtre.

Analyses : 0 gr. 1145 de substance ont donné 0 gr. 0562 de H^2O et 0 gr. 3410 de CO^2.

0 gr. 1654 de subst. ont dégagé 9 cc. 1 d'N, mesuré à 18° sous 724 millimètres.

D'où trouvé : C. p. 100, 81,22 ; H. 5,49 ; N. 6,15, calculé pour $C^{15}H^{11}NO$.

C. p. 100, 81,45 ; H. 5,00 ; N. 6,33.

La réaction peut donc s'écrire :

$$C^8H^7NO + C^7H^6O = H^2O + C^{15}H^{11}NO.$$

Le rendement atteint 80 p. 100 de la théorie.

Métanitrobenzylidène oxindol :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} C = CH - C^6H^4(N^2O \\ NH > CO \end{matrix}$$

Se prépare en chauffant au bain-marie une solution de 0,7 d'oxindol, 0,8 d'aldéhyde métanitrobenzoïque dans 20 centimètres cubes d'alcool ordinaire additionné de 3 gouttes de pipéridine. L'iso-indogénide se sépare cristallisé avec un rendement de 85 p. 100 de la théorie ; purifié par recristallisation dans l'acide acétique, il forme des feuillets jaune orangé fondant à 255-257°.

Analyse : 0 gr. 0772 de subst. ont dégagé 7cc. 4 d'N mesuré à 18° sous 730 mm. 8.

D'où trouvé : N. p. 100, 10,80, calculé pour $C^{15}H^{10}N^2O^2$; N. p. 100, 10,56.

Anisylidène oxindol :

$$C^8H^5NO = CH - C^6H^4OCH^3.$$

Se prépare comme le précédent. Recristallisé dans l'alcool ordinaire, il forme des aiguilles jaunes fondant à 157°.

Analyse : 0 gr. 1726 de subst. ont dégagé 9 centimètres cubes d'N mesuré à 19°, sous 727 mm. 9.

D'où trouvé : N. = 5.84 calculé pour $C^{16}H^{13}O^2N$. = 5,59.

Pipéronylidène oxindol :

$$C^8H^5NO = CH - C^6H^3 < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > CH^2$$

L'iso-indogénide du pipéronal se prépare en chauffant les deux composants en solution alcoolique très diluée : 0,7 oxindol + 0,8 pipéronal + 50 centimètres cubes d'alcool ordinaire et ajoutant toutes les heures une goutte de pipéridine. Au bout de 6 à 8 heures, la combinaison se dépose cristallisée ; purifiée par recristallisation dans l'alcool, elle forme de belles aiguilles jaunes soyeuses, fondant à 228-229°.

Analyse : 0 gr. 2237 de subst. ont dégagé 10 cc. 6 d'N mesuré à 15° sous 723 mm. 5.

D'où trouvé : N. 5,35, calculé pour $C^{16}H^{11}O^3N$; N. 5,28.

Lorsque la condensation s'effectue en solution plus concentrée, il se forme, à côté du composé précédent, une petite quantité d'un corps jaune orangé de solubilité moindre cristallisant dans l'acide acétique en aiguilles courtes fondant à 254°, et dont la composition ne diffère pas beaucoup de celle du produit normal.

Tous ces composés sont nettement colorés. Cela semble indiquer que la molécule de benzylidène oxindol est chromogène au même titre que celle de son isomère, l'indogénide de la benzaldéhyde :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} > C = CH - C^6H^5$$

S'il en est ainsi, l'introduction de groupements auxochromes dans cette molécule doit conduire à de véritables matières colorantes. C'est dans ce but que nous avons condensé l'oxindol avec un certain nombre de dérivés substitués de la benzaldéhyde.

Paradiméthylamido-benzylidène oxindol :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} C = CH - C^6H^4N < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \\ NH \end{matrix} > CO$$

S'obtient comme les composés précédents et forme des aiguilles jaune orangé fondant à 194-195°, qui semblent s'altérer par recristallisation, en se colorant en rouge vif. C'est un colorant basique formant des sels que l'eau ne dissocie pas ; il teint la laine et la soie en jaune.

Analyse : 0 gr. 1202 de subst. ont dégagé 11 cc. 4 d'N mesuré à 19° sous 730 mm. 6.

D'où trouvé : N. 10,65, calculé pour $C^{17}H^{16}N^2O$, N. 10,64.

Ortho-oxybenzylidène oxindol. — Se forme avec un rendement de 75-80 p. 100 de la théorie ; après recristallisation dans l'alcool ordinaire, il constitue des aiguilles jaunes fondant à 195°, solubles dans la soude avec une coloration jaune.

Analyse : 0 gr. 1697 de subst. ont dégagé 8 cc. 8 d'N. mesuré à 20° sous 724 mm. 5.

D'où trouvé : N. 5,77, calculé pour $C^{15}H^{11}NO^2$, N. 5,92.

Méta-oxybenzylidène oxindol. — Constitue, après recristallisation dans l'alcool, des aiguilles jaunes fondant vers 280°, solubles avec une coloration jaune dans la soude.

Analyse : 0 gr. 2411 de subst. ont dégagé 13 cc. d'N. mesuré à 19° sous 727 mm. 7.

D'où trouvé : N. p. 100, 6,03 ; calculé, N. p. 100, 5,92.

Paraoxybenzylidène oxindol. — S'obtient avec un rendement quantitatif ; recristallisé dans l'acide acétique, il forme des petits cristaux jaunes fondant au-dessus de 280°, solubles dans la soude avec une coloration jaune très intense.

Analyse : 0 gr. 2104 de subst. ont dégagé 11 cc. 4 d'N. mesuré à 18° sous 726 mm. 9.

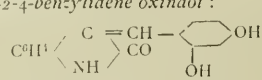
D'où trouvé : N. 6,07 ; calculé : N. p. 100, 5,92.

Vanillydène oxindol ou *p-oxy-m.-méthoxy-benzylidène oxindol.* — Aiguilles jaunes soyeuses fondant à 224°, solubles dans la soude avec une coloration jaune.

Analyse : 0 gr. 1911 de subst. ont dégagé 9 cc. d'N. mesuré à 19° sous 721 mm. 1.

D'où trouvé : N. p. 100, 5,21 ; calculé pour $C^{16}H^{13}NO^3$, N. p. 100. 5,25.

Dioxy-2-4-benzylidène oxindol :

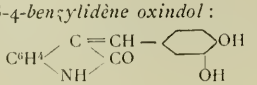


C'est l'iso-indogénide de l'aldéhyde résorcylique. Après recristallisation dans la pyridine aqueuse, il forme une poudre cristalline jaune fondant au-dessus de 300°, soluble dans la soude avec une coloration jaune orangé.

Analyse : 0 gr. 1072 de subst ont dégagé 5,6 centimètres cubes d'N. mesuré à 18° sous 723 mm. 3.

D'où trouvé : N. 5,84, calculé pour $C^{15}H^{11}NO^3$, N. 5.54.

Dioxy-3-4-benzylidène oxindol :



S'obtient en condensant l'oxindol avec l'aldéhyde protocatéchique dans les conditions décrites ; pour séparer le produit de la réaction, on ajoute de l'eau, et on le purifie en le dissolvant dans l'éther et ajoutant de l'éther de pétrole. Grains cristallins jaunes fondant vers 246°, solubles dans la soude avec une coloration orangé rougeâtre.

Analyse : 0 gr. 1365 de subst. ont dégagé 6 cc. 8 d'N. mesuré à 18° sous 729 millimètres.

D'où trouvé : N p. 100, 5,60 ; calculé pour $C^{15}H^{11}NO^3$, N. 5,54.

On remarque que tous ces dérivés hydroxylés, la position et le nombre des hydroxyles introduits dans la molécule n'exercent pas une grande influence sur la coloration des iso-indogénides ou de leurs solutions alcalines. Ils se différencient à ce point de vue des indogénides et des thio-indogénides décrits récemment par M. Friedlander (1), dont les dérivés hydroxylés sont fortement colorés.

L'iso-indogénide de l'aldéhyde protocatéchique teint sur mordants métalliques, grâce à la présence des deux fonctions OH en ortho. Il donne les nuances suivantes : sur alumine un jaune, sur oxyde de fer un brun verdâtre, sur oxyde de chrome, de thallium, de zirconium, d'yttricum des bruns jaunâtres et sur titane un orangé.

PROPRIÉTÉS COLORANTES DU CHROMATE DE PLOMB

Par M. LÉO VIGNON.

J'ai étudié le chromate de plomb $PbCrO^4$, comme exemple des matières colorantes insolubles employées dans la teinture : la fixation de ces matières colorantes sur les textiles présente, en effet, des particularités intéressantes. Cette fixation diffère complètement, par son mécanisme, de celle des matières colorantes solubles que j'ai étudiées (*R. G. M. C.* 1907 p. 33, 1909 p. 185.)

Les chromates de plomb ont été appliqués par Lassaigne, en 1820, à la coloration des textiles. Pour obtenir ces colorations, on passe le textile, d'abord dans une dissolution aqueuse d'un sel de plomb soluble, puis dans une solution aqueuse d'un chromate de potassium ou de sodium. Le chromate de plomb se forme et se précipite sur la fibre, qui en retient, après lavage, une certaine quantité, en restant colorée en jaune ou en orangé, suivant que le chromate est neutre ou basique.

Expériences. — J'ai constaté, tout d'abord, qu'il n'était pas nécessaire, pour teindre du coton en jaune, de former le chromate de plomb par précipitation ou sur la fibre, quoique ce mode de procéder soit préférable, au point de vue industriel.

Le chromate de plomb précipité, bien lavé, étant mis en suspension dans l'eau, teint les textiles. La caractéristique de cette teinture est que tous les textiles, à de très petites différences près, se comportent de la même manière ; ils se teignent également, quelle que soit leur nature, végétale ou animale. Le chromate de plomb teint également bien la soie, la laine et le coton.

10 grammes de chromate de plomb, obtenu par précipitation, bien lavé, non séché, ou séché partiellement à l'air à la température ordinaire, sont mis en suspension dans 500 centimètres cubes d'eau distillée : dans ce mélange, on manœuvre une flotte de 1 gramme de coton, de laine ou de soie ; le textile se teint en jaune intense, soit à la température ordinaire, soit à 90°.

Après 30 minutes, on retire l'écheveau, on le tord et on le lave dans 200 centimètres cubes d'eau distillée froide. Ce lavage entraîne une grande quantité de chromate de plomb, on effectue 2, 3, 4... lavages semblables, jusqu'à ce que l'eau distillée ne détache plus sensiblement de chromate de plomb. L'écheveau est ensuite tordu et séché à l'air : il est coloré en jaune intense, quel que soit le textile, soie, laine ou coton.

Les flottes, frottées sur du papier blanc, le tachent en jaune ; au microscope, on voit des amas de chromate de plomb, fixés, par places, à la surface des fils : quand la teinture est obtenue par précipitation sur fibre, le chromate de plomb apparaît, à l'examen microscopique, fixé à la surface et à l'intérieur du fil, sur les filaments primaires constitutifs.

J'ai teint des écheveaux d'un gramme de soie décreusée, laine dégraissée et coton débouilli, dans des bains aqueux renfermant diverses proportions

(1) Friedlander. *Mon. f. Ch.*, t. **30**, p. 347 (1909).

de chromate de plomb, à la température ordinaire et à 90°, pendant 30 minutes.

Après teinture, les écheveaux ont été tordus, lavés à l'eau distillée froide, dans les mêmes conditions, jusqu'à élimination du chromate de plomb non fixé, et séchés à l'air. Voici quelles étaient leurs intensités colorantes comparatives :

Teintures avec $PbCrO^4$, *précipité, en suspension dans l'eau.*

1 partie $PbCrO^4$ pour 20 parties d'eau : jaune foncé pour coton, jaune foncé pour laine, jaune foncé pour soie.
1 partie $PbCrO^4$ pour 50 parties d'eau : jaune foncé pour coton, jaune foncé pour laine, jaune foncé pour soie.
1 partie $PbCrO^4$ pour 200 parties d'eau : jaune foncé pour coton, jaune foncé pour laine, jaune foncé pour soie.
1 partie $PbCrO^4$ pour 2.000 parties d'eau : jaune clair pour coton, jaune clair pour laine, jaune clair pour soie.
1 partie $PbCrO^4$ pour 4.000 parties d'eau : à peine coloré.

Les échantillons teints à chaud restent plus foncés, en général, après lavage, que les échantillons teints à froid.

En opérant dans un milieu autre que l'eau, j'ai obtenu avec le coton (lavé à l'eau après teinture) :

1 partie $PbCrO^4$ pour 50 parties de liquide : jaune assez foncé pour eau, jaune clair pour alcool, jaune assez foncé pour benzène.
1 partie $PbCrO^4$ pour 4.000 parties de liquide : à peine coloré pour eau, incolore pour alcool, incolore pour benzène.

Les trois textiles expérimentés donnent avec le benzène (les lavages étant faits avec l'eau après teinture) :

1 partie $PbCrO^4$ pour 20 parties C^6H^6 : jaune assez foncé pour coton, jaune assez foncé pour laine, jaune assez foncé pour soie.

Les colorations, sensiblement égales, des trois textiles, sont à peu près la moitié de celles que l'on obtient avec l'eau, dans les mêmes conditions.

Conductibilités électriques. — J'ai mesuré l'intensité d'un courant électrique déterminé, passant dans une longueur constante des bains de chromate.

	Intensités en milliampères
Électrodes réunies par un fil de cuivre.	50.0
Eau distillée.	1.4
$PbCrO^4$ 2 p. 100 dans l'eau, température, 18° C. . .	15.0
— — dans l'eau, température, 80° C. . .	24,0
— 5 — dans l'eau, température, 17° C. . .	20,0
— — dans l'eau, température, 80° C. . . .	32,0
— 2 — dans le benzène, température, 17° C. .	0,0
— 2 — dans le benzène, température, 17° C. .	0,0

Conclusions. — Le chromate de plomb précipité, insoluble, teint également bien la soie, la laine et le coton : à ce titre, il diffère complètement, pour les conditions de fixation, des matières colorantes solubles, orangé II, acide picrique, roccelline et aussi des acides et des bases, dont j'ai étudié l'absorption par les différents textiles (*Comptes rendus*, 10 février et 23 avril 1890, 15 octobre 1906, 14 juin 1907, 29 mars 1909).

Il faut, en outre, une proportion beaucoup plus grande de matière colorante, avec le chromate de plomb, qu'avec les matières colorantes solubles, pour obtenir une nuance donnée.

Le chromate de plomb ne se fixe pas *chimiquement* sur les textiles, puisque les fonctions chimiques des textiles sont indifférentes relativement à cette fixation. C'est, sans doute, en vertu de l'*attraction moléculaire*, s'exerçant à très petite distance, entre les molécules (au sens physique) de tous les corps, indépendamment de leur fonction chimique, que cette fixation a lieu : c'est cette attraction moléculaire qui est la cause des phénomènes de cohésion, adhésion, frottement, capillarité, viscosité, tension superficielle, etc.

Il faut observer, du reste, que les textiles (voir *Comptes rendus*, 4 juillet 1898) se comportent physiquement comme des corps poreux, et que le chromate de plomb en suspension dans l'eau est assimilable, par la dimension de certaines de ses particules, aux granules ou micelles des colloïdes en fausses solutions.

INFLUENCE DE L'ÉTAT COLLOÏDAL SUR LA TEINTURE

Par M. LÉO VIGNON.

Plusieurs colloïdes donnent, avec l'eau, des pseudo ou fausses solutions, dans lesquelles le colloïde existe à l'état de granules ou de micelles d'un très faible diamètre. Une des caractéristiques de ces substances est constituée par l'énorme développement de leur surface, par rapport à leur volume ou à leur poids ; c'est ainsi qu'un gramme d'un colloïde, de densité 1, en micelles supposées sphériques, ayant comme diamètre 10 millièmes de millimètre, peut développer une surface totale de 600 mètres carrés.

Les textiles présentent également, mais à un degré moindre, cette particularité, que j'ai étudiée expérimentalement (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 4 juillet 1898), et qui leur donne les propriétés des corps poreux.

Cette similitude de propriétés entre les textiles et les colloïdes permet de penser qu'il peut être utile, pour élucider le mécanisme des différents cas de la teinture, de déterminer les conditions dans lesquelles certains colloïdes peuvent être teints.

L'aptitude d'une substance déterminée à la teinture directe dans l'eau peut être mesurée de deux façons :

1° Par l'absorption de matière colorante, que

produit cette substance, sur une solution aqueuse colorée, qui est ainsi plus ou moins appauvrie ;

2° Par la résistance de la nuance de cette substance, préalablement teinte, à l'action décolorante de l'eau.

Il n'y a teinture directe, en effet, dans le sens technique, que si la solution colorée est appauvrie en matière colorante par la substance et, en outre, que si la nuance obtenue sur la substance est fixée et résiste, plus ou moins, à l'action décolorante de l'eau.

Expériences. — J'ai teint dans des conditions déterminées, avec trois matières colorantes, roccelline (m. c. acide), fuschine (m. c. basique), rouge Congo (m. c. acide et basique, substantive), deux substances colloïdales : amidon et gélatine.

Ces deux substances colloïdes offraient cet avantage de différer notablement par leur constitution chimique ; l'amidon, en effet, a les propriétés d'un polyalcool, tandis que la gélatine appartient à la classe des amino-acides.

Il était donc possible d'étudier, avec ces colloïdes, l'attraction moléculaire (s'exerçant entre les molécules, au sens physique, de tous les corps) et l'attraction chimique, produite par les forces physiques proprement dites.

Formation des gelées. — J'ai déterminé les proportions d'amidon et de gélatine devant être mélangées à de l'eau distillée chaude, pour obtenir, après refroidissement, des gelées consistantes.

L'amidon doit être employé dans la proportion de 3 à 6 p. 100 de l'eau, la gélatine donnant déjà des gelées consistantes, par refroidissement, avec la proportion de 0,85 de gélatine p. 100 d'eau.

Pour opérer dans des conditions comparatives, les gelées ont été préparées avec :

5 gr. 5 amidon, chauffés au bain-marie, avec 100 grammes d'eau distillée jusqu'à formation d'empois.

5 gr. 5 gélatine, chauffés au bain-marie, avec 100 grammes d'eau distillée jusqu'à dissolution.

Les poids étant complétés avec de l'eau distillée à 105 gr. 5, le chauffage a été supprimé et les gelées abandonnées au refroidissement ; après un jour de repos, elles sont, surtout celle de la gélatine, très consistantes.

Préparation des gelées teintes. — En substituant à l'eau distillée, dans les préparations précédentes, des dissolutions aqueuses dosées de matières colorantes, acidulées ou non, on obtient, par refroidissement, des gelées plus ou moins colorées : pour apprécier leur degré de teinture, j'ai soumis ces gelées colorées à l'action de l'eau froide.

Diffusion des gelées dans l'eau. — Chaque gelée colorée, d'un poids de 105 gr. 5, a été mise à diffuser dans un grand poudrier bouché à l'émeri, avec 1.000 centimètres cubes d'eau distillée à la température ambiante. Cette eau s'est plus ou moins colorée ; la coloration de cette eau, observée après 24 heures, donne une idée assez nette de la fixation de la matière colorante, c'est-à-dire de la teinture de la gelée ; une gelée bien teinte reste colorée et ne cède rien ou presque rien à l'eau ; une gelée simplement imprégnée d'eau colorée cède presque toute sa matière colorante en se décolorant plus ou moins complètement.

Les résultats sont très différents, suivant qu'on opère avec la gelée amidon ou la gelée gélatine.

Voici les colorations comparatives de 1.000 centimètres cubes d'eau distillée froide, en contact avec 105 gr. 5 de gelée colorée, après 24 heures. Le type est formé par une solution purement aqueuse de 105 gr. 5, contenant la même quantité de matière colorante que la gelée considérée, mélangée ensuite à 1.000 centimètres cubes d'eau distillée.

Roccelline (*acide libre*) *proportion p. 100 de gelée.*

	1 millième	1 4 mil.	1 40 mil.
Sol. aqueuse de roccel., type neutre.	100 rouge	100 rouge	100 rouge
Sol. aqueuse de roccel., type acide 1 10 mil. HCl . .	100 —	100 —	80 —
Gelée gélatine de roccel., neutre	1 rose	10 rose	25 —
Gelée gelatine de roccel., acide 1/10 mil. HCl. . .	0 inc.	0 inc.	0 inc.
Gelée amidon de roccel., neutre.	75 rouge	50 rouge	25 rouge
Gelée amidon de roccel., acide 1,10 mil.	75 —	50 —	0 inc.

Les gelées gélatine sont fortement colorées en rouge, les gelées amidon sont colorées en rose.

Il faut remarquer, en comparant les résultats obtenus par les gelées, 1 p. 1.000, 1 p. 4.000, 1 p. 40.000, qu'avec des solutions très diluées (1 p. 40.000), l'amidon et la gélatine se comportent de même ; ce serait là une manifestation de l'*attraction moléculaire*.

Les différences s'accentuent avec les solutions 1 p. 4.000 et 1 p. 1.000 ; elles seraient dues à l'*action chimique*, beaucoup plus active pour la gélatine que pour l'amidon.

Fuchsine (*proportion p. 100 de gelée*).

	1 p. 4.000	1 p. 40 000
Sol. aqueuse de fuchsine, type neutre. .	100	80
— — — acide 1 10 mil. HCl.	100	100
Gelée gélatine neutre.	30	40
— acide 1,10 mil. HCl. . .	30	40
Gelée amidon neutre.	60	30
— acide 1/10 mil. HCl. . .	75	50

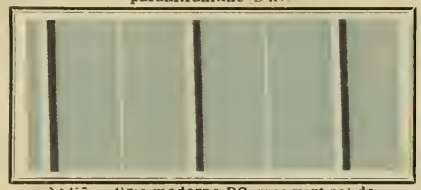
Dans les deux cas, l'amidon est rose, la gélatine est violette très foncée ; elle est violet presque noir pour la proportion 1 p. 4.000.

Rouge Congo (*acide libre*) *proportion p. 100 de gelée.*

	1 p. 10.000
Sol. aq. de Congo, type neutre. . .	100 rouge
— — — acide 1/10 mil. HCl.	100 bleu, précipité
— — — alcaline 1/10 mil. CO^3 Na^2. . .	100 rouge

N° 155. — Gris moderne RC, avec noir réduit et rouge paranitraniline (*D. H.*).

N° 156. — Gris moderne DH (*D.H.*).



N° 157. — Gris moderne RC, avec vert solide au chrome B (*D.H.*).

N° 158. — Vert solide au chrome B, avec noir réduit.

N° 159. — Jaune thioxine G (*O.*).

N° 160. — Orange thioxine R (*O.*).

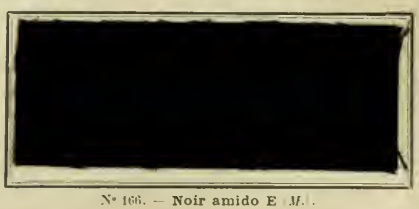
N° 161. — Brun thioxine G (*O.*).

N° 162. — Brun thioxine GR (*O.*).

N° 163. — Brun thioxine 2 BG (*O.*).

N° 164. — Brun thioxine 2 BR (*O.*).

N° 165. — Noir amido ET (*M.*).



N° 166. — Noir amido E (*M.*).

Gelée gélatine neutre.	0	eau inc., gel. très rouge
— acide 1/10 mil. HCl	0	— — —
— alcalin 1/10 mil. CO^3Na^2. . . .	0	— — —
Gelée amidon neutre.	5	rose, gelée rouge clair
— acide 1/10 mil. HCl	0	eau inc., gel. violet bleu
— alcaline 1/10 mil. CO^3N^2	8	rose, gelée rouge

Conclusions. — Les gelées amidon se comportent comme le coton ; les gelées gélatine comme la laine et la soie.

Les expériences montrent la double influence de l'attraction moléculaire due à l'état colloïdal, et de la constitution chimique des gelées, dans les teintures obtenues.

NOUVELLES COULEURS

Gris moderne DH et RC poudre. — Vert solide au chrome B, poudre. (*Durand, Huguenin et Cie.*)

(*Ech.*, *n*os 155 *à* 158.)

La Manufacture de matières colorantes anc. L. Durand, Huguenin et Cie, dont on connaît la spécialité de colorants pour l'impression, vient de mettre, sur le marché, trois colorants homogènes se combinant avec les colorants au chrome ; ce sont deux gris et un vert.

Le *gris DH* offre une bonne solidité à la lumière et au savon.

Le *gris RC* résiste moins bien à la lumière, mais il tient mieux au chlore.

Ces deux colorants n'étant pas détruits par l'hydrosulfite, conviennent aux enlevages sur rouge para.

Le *vert solide au chrome B* résiste bien au savon, au chlore et à la lumière.

Voici quelques formules d'application :

	I	II	III
Gris moderne DH ou RC.	200	200	300
Eau chaude	1.000	1.000	1.700
Ac. formique 80 p. 100 .	300	300	300
Amidon adragante. . .	7.900	»	7.100
— acétique . . .		8.000	
Acétate de chrome 20° B.	600	500	600
	10.000	10.000	10.000

Notre échantillon n° 155 a été imprimé sur tissu préparé au β-naphtol, avec le *gris RC*, formule I, pour le gris foncé et coupage au tiers, pour le gris clair. Noir réduit et rouge para.

L'échantillon n° 156 a été imprimé avec le *gris DH*, formule I pour le ton foncé, coupage 1/1 pour le ton moyen et coupage 1/4 pour le gris clair.

On imprime, vaporise une heure pour impression sur blanc et 6 minutes pour tissu préparé en β-naphtol, lave, savonne.

Pour le *vert solide au chrome B*, la formule à employer est :

	IV	
Vert solide au chrome B. .	800	laisser en contact un quart d'heure et ajouter :
Eau bouillante	1.500	
Adragante 60 p. 1.000 . .	4.500	
Acide acétique 40 p. 100 . .	800	
Acétate de chrome 20° B .	2.400	
	10.000	

On imprime, vaporise une heure sous pression, lave, savonne à 60-70° C. lave et sèche. On chlore, si besoin, au tambour avec 1 litre chlorure de chaux à 7° B. et 35 litres d'eau.

L'échantillon n° 157 a été imprimé avec le *gris RC*, formule II, et le *vert solide*, formule IV, coupée 1/3.

Quant à l'échantillon n° 158, il a été imprimé avec la formule IV.

Pour imprimer en réserve sous noir d'aniline, on foularde en solution d'un sel d'aniline, sèche à la hotflue et imprime la couleur suivante :

Gris moderne DH ou *RC*	400
Eau chaude	800
Acide formique 80 p. 100.	200
Epaississant A	400
— d'adragante.	5.950
Acétate de chrome 20° B	1.000
— soude crist	1.250
	10.000

On vaporise 3 à 6 minutes, au Mather Platt.

Epaississant A.	Rongealite C	27,750
	Eau	24,000
	Adragante.	40,250
	Glycérine	9,000
		84.000

Colorants thioxine : jaune thioxine G. — Orangé thioxine R. — Brun thioxine G, GE, 2 BG et BE. (*Chem. fabrik. Griesheim. Elektron, werk Oehler.*)

(*Ech.*, *n*os 159 *à* 164.)

Le *jaune thioxine G* se teint suivant la méthode en usage pour les colorants au soufre.

Pour bain courant, on prend :

4 p. 100 *jaune thioxine G* ;
6 p. 100 sulfure de sodium crist.
1,5 p. 100 soude calcinée ;
6 p. 100 sulfate de soude calc.

Les teintures traitées pendant 30 minutes à 50° C. dans une solution de 1,2 p. 100 de savon, ne coulent pas sur du coton blanc. La solidité à l'eau, à la soude et aux acides est bonne, de même que la solidité au bain acide bouillant. La solidité à la lumière est moyenne. Le produit peut être rongé en blanc jaunâtre, au moyen de chlorate.

L'*orangé thioxine R* se teint en bain courant avec :

4 p. 100 *orangé thioxine R* ;
10 p. 100 sulfure de sodium crist.;
1,5 p. 100 soude calcinée ;
6 p. 100 sulfate de soude calc.

Les qualités de cette marque sont semblables à celles du *jaune thioxine G* : la solidité à la lumière seule est un peu supérieure.

Par rongeage au chlorate, on a du chamois.

Le *brun thioxine G* se teint en bain courant avec :

4 p. 100 *brun thioxine G* ;
2 p. 100 sulfure de sodium crist. ;
1,5 p. 100 soude calcinée :
6 p. 100 sulfate de soude calc.

Le *brun thioxine GR* se teint en bain courant avec :

4 p. 100 *brun thioxine GR* :
2 p. 100 sulfure de sodium crist. :
1,5 p. 100 soude calcinée :
6 p. 100 sulfate de soude calc.

Le *brun thioxine 2 BG* se teint, en bain courant avec :

4 p. 100 *brun thioxine 2 BG* ;
2 p. 100 de sodium crist. ;
1,5 p. 100 soude calcinée ;
6 p. 100 sulfate de soude calc.

Le *brun thioxine 2 BR* se teint, en bain courant avec :

4 p. 100 *brun thioxine 2 BR* ;
2 p. 100 sulfure de sodium crist. :
1,5 p. 100 soude calcinée ;
6 p. 100 sulfate de soude calc.

Les qualités des couleurs qui précèdent sont analogues à celles de l'*orangé thioxine R* ; la solidité à la lumière du *brun thioxine 2 BR* est encore un peu supérieure.

Noir amido E et ET (*Farbw vorm F. Meister, Lucius Brüning*).

(*Ech.*, *nos* 165 *et* 166.)

Ces deux nouvelles marques sont semblables aux anciennes 3 *B* et *T* (voir *R. G. M. C.*, 1908, t. XII, p. 109), mais elles sont d'un prix moins élevé, d'où leur emploi pour noir bon marché et solide à l'usage, de la laine en pièces pour robe, et confection bon marché et aussi pour la teinture des chapeaux.

REVUE DES JOURNAUX

NIGRISINE (Note sur la production de la), par M. **JULES BRANDT** (pli cacheté du 16 mai 1898 *Bull. Soc. ind.*, *Mulhouse*, 1909, p. 251).

La nigrisine, découverte par M. Ehrmann, chimiste de la maison Poirrier, à Paris, s'obtient en faisant bouillir des solutions aqueuses ou alcooliques de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline.

J'essayai d'appliquer cette réaction à la production de gris sur le tissu, et c'est le résultat de ces essais qui est consigné dans cette note.

Si l'on imprime une solution neutre et épaissie de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur coton, et si on passe trois minutes en vapeur, le tissu se colore entièrement en jaune, mais le nitroso n'est pas décomposé.

Si on ajoute un acide organique fixe, tel que l'acide tartrique ou l'acide oxalique, il y a formation d'un gris roux par trois minutes de vapeur, qui correspond à peu près à la nuance de la nigrisine fixée sans mordant sur coton.

Pour obtenir un beau gris foncé et solide, il faut ajouter du tannin. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de faire intervenir un acide, le tannin jouant à la fois le rôle d'acide et le rôle de fixateur de la couleur.

La couleur suivante nous a donné un bon résultat :

100 gr. chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sec.
1 lit. eau froide.
1 litre et demi épaississant à l'amidon et l'adragante.
{ 150 gr. tannin.
{ 890 gr. eau.

Après l'impression, on passe trois minutes en vapeur, puis dégomme en émétique et craie, lave et savonne.

On obtient ainsi un beau gris franc, qui donne, par coupage avec de l'épaississant, toute la gamme depuis le gris presque noir, jusqu'au gris le plus tendre.

Une addition d'acide tartrique à la couleur, rend le gris plus bleu, l'acide oxalique agit de même.

On n'obtient pas de bons résultats sur tissu huilé. Les nuances sont beaucoup plus rouges et plus ternes.

On obtient des résultats analogues en plaquant à la hotflue, une solution de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, séchant, vaporisant, dégommant en émétique et lavant. On peut employer naturellement une solution de nitroso plus faible que pour l'impression.

Le bain suivant nous a donné de bons résultats :

200 gr. chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sec,
2 lit. eau tiède, dissoudre, puis à froid :
{ 400 gr. de tannin,
{ 2 lit. eau, puis
25 lit. eau froide.

Par réduction, la nitrosodiméthylaniline se transforme en diméthyl-paraphénylènediamine, qui ne se change plus en gris, du moins sans être en présence d'un oxydant énergique. En se basant sur cette réaction, on peut obtenir des enlevages blancs et colorés sur gris.

Cet article, qui se distingue par une exécution facile, analogue au noir Prud'homme, par une assez grande solidité et par un prix de revient très bas, s'obtient de la manière suivante :

On plaque, au foulard, le tissu dans le bain que nous venons de décrire et sèche à la hotflue. Il ne faut pas sécher à trop haute température pour que le gris ne se forme pas avant l'impression de la réserve. En sortant de la mansarde, les pièces doivent être d'un jaune franc.

Puis on imprime les couleurs réserve au sel d'étain.

I. *Blanc réserve.*

1 kil. empois d'amidon,
100 grammes sel d'étain cristallisé,
50 — émétique.

II. *Jaune réserve.*

1.500 gr. épaississant au british gum et acide acétique,
50 — *thioflavine T*,
500 — eau,
200 — sel d'étain.

III. *Rose réserve.*

1.500 gr. de l'épaississant précédent,
50 — *rhodamine 6G extra*,
500 — eau,
200 gr. sel d'étain.

Pour le vert, on prendra un mélange de bleu méthylène et de jaune. On peut, en général, employer toutes les couleurs basiques. Une addition d'émétique dans la couleur est indiquée dans certains cas.

Après l'impression, on passe trois minutes en vapeur, dégomme en émétique et craie, lave et savonne à 50° C. On peut associer du noir aux autres couleurs. Dans ce cas, on se servira de noir réduit ou de noir d'aniline. On peut imprimer aussi un gris foncé par-dessus. Ce gris à la nitrosodiméthylaniline sera réservé par les couleurs au sel d'étain, ce qui augmente encore le nombre des effets à obtenir.

J'appliquai la même réaction à la nitrosodiéthylaniline et à la nitrosomonoéthylorthotoluidine.

La première de ces bases donne un gris plus clair et moins bleu que le dérivé diméthylé, la seconde donne un violet gris très foncé, mais sans grande vivacité, et sans grande solidité au savon.

Je me réserve d'étudier les dérivés nitrosés d'autres bases tertiaires, telles que la méthylbenzylaniline, l'éthylbenzylaniline, la dibenzylaniline, la tryphénylamine, etc., dès que j'aurai pu me procurer les produits en question.

Rapport de M. FEDERMANN sur le travail précédent.

Dans son pli, l'auteur décrit la formation, sur tissu, de divers colorants obtenus par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur divers acides organiques, spécialement le tannin, l'acide gallique.

Tous mes essais ont pleinement confirmé les résultats obtenus par l'auteur.

Quoique l'action de la nitrosodiméthylaniline sur l'acide gallique fût connue depuis longtemps (découverte de la gallocyanine par Horace Kœchlin, en 1881), le contenu du pli présent est assez intéressant. Je vous en propose, en conséquence, l'insertion dans le *Bulletin*, suivi du présent rapport.

HUILES TOURNANTES (Mélanges d'huiles pour rouge ou avec les glycérides), par M. F. ERBAN (*Z. angew. Chem.*, 1909, p. 551).

Les nombreux essais décrits par l'auteur dans son mémoire l'ont conduit aux conclusions suivantes:

Pendant que, ni l'acide oléique libre, ni l'acide ricinique ne dissolvent les glycérides, les oxyacides plus élevés peuvent rendre soluble l'éther d'huile (produit commercial, qui consiste probablement en glycérides d'un hydroxyacide) et probablement aussi d'autres glycérides analogues d'oxyacides.

Quant aux huiles pour rouge, celles qui sont le moins sulfonées et ne sont pas lavées, si elles ne renferment pas trop d'huile de ricin non décomposée, ont la propriété de dissoudre, dans toutes les conditions, certains glycérides, comme il s'en trouve dans beaucoup d'huiles tournantes et d'éthers des huiles oxydées. Les huiles pour rouge, moyennement sulfonées, n'ont cette propriété que si on ne les a pas traitées par un excès d'alcali, tandis que les huiles fortement sulfonées ne la possèdent qu'à l'état frais, sans avoir été lavées, et la perdent partiellement ou totalement, quand on les lave et les neutralise. Il semble donc, d'après cela, que la faculté de dissoudre les glycérides est intimement liée à la teneur des huiles pour rouge en glycérides et disparaît par la décomposition de ceux-ci, avec formation d'acides gras sulfonés libres.

Les solutions des glycérides dans les huiles pour rouge ne sont pas dues à une saponification des glycérides qu'elles renferment encore, car le plus souvent elles sont claires, et cela aussi longtemps que la réaction est encore légèrement acide. D'autre part, un petit excès d'alcali, lors de la neutralisation ou quand le produit est abandonné à lui-même, a un fâcheux effet sur la solubilité, et l'on doit en conclure que la formation de savons d'oléine est plus nuisible qu'avantageuse pour la solubilité des glycérides. Le caractère opalin des solutions et la séparation de gouttes d'huile ou d'une couche d'huile de la solution alcaline, montrent que, à côté de l'huile pour rouge et du savon provenant des acides gras libres, il y a encore des glycérides, qui, même en augmentant considérablement la proportion d'alcali, ne se dissolvent plus, tandis que les acides gras libres ne pourraient se séparer que d'une solution acide et devraient être solubles dans l'alcali en excès.

Les mélanges alcalins ne pourraient que produire une séparation des savons, qui, par dilution et élévation de la température, devraient de nouveau se dissoudre.

Quant aux huiles tournantes, leur solubilité ne dépend pas de la teneur en acides gras libres, car les mélanges de 73 p. 100 de corps gras neutres et de 27 p. 100 d'acide oléique, qui, au point de vue de l'acidité, correspondent aux huiles tournantes solubles, donnent toujours seulement des émulsions, et dans le commerce il se trouve des huiles tournantes plus ou moins acides, qui ne sont, ni les unes, ni les autres, solubles. En ce qui concerne le rancissement des huiles, il peut se produire de deux manières, au sujet desquelles les avis sont partagés. Si le phénomène commence par une décomposition de la glycérine, la molécule de triglycérine donne 3 molécules d'acide gras libre, et il en résulte un mélange de triglycéride restant et d'acides gras libres, qui semble dans les conditions données aussi peu soluble dans les huiles pour rouge qu'un mélange d'huile pure et d'acide oléique libre.

Si au contraire on admet un phénomène d'hydrolyse, celui-ci peut se produire en diverses phases. Le triglycéride, en perdant une molecule d'acide gras mis en liberté, donne naissance à un diglycéride, puis à un monoglycéride, avant d'être complètement décomposé en glycérine et en acide gras. Si l'on admet un mélange renfermant 27 p. 100 d'acide oléique libre, on aurait environ 73 p. 100 de triglycéride non décomposé, tandis que dans le second cas il n'y a environ que 60 p. 100 de diglycéride et 13 p. 100 de triglycéride. Un mélange de cette espèce renfermant à côté de l'acide libre qu'un diglycéride avec un peu ou point de triglycéride, doit se comporter autrement au point de vue de la solubilité, surtout si l'on tient compte de la teneur en éther d'huile oxydée et qu'on remarque que pendant le rancissage l'hydrolyse et l'oxydation marchent ensemble et que les acides gras séparés ou encore combinés à la glycérine peuvent donner des dérivés oxydés. On a constaté souvent dans les graisses rances la présence de diglycérides, tandis qu'on n'est pas certain d'avoir trouvé de la glycérine, qui peut être détruite par une oxydation ultérieure, et ces faits expliquent les différences qu'on observe dans la manière de se comporter des huiles tournantes. K.

DOSAGE DE L'ALCALINITÉ des solutions de poudre pour blanchiment, par MM. J. P. ORTON et W. J. JONES. (*Analyst*, t. XXXIV, p. 317, 1909.)

Un volume connu de la solution (ou un poids connu de l'hypochlorite basique solide) est additionné, dans un vase de Drechsel, d'un volume déterminé d'acide chlorhydrique N/10, à l'abri de la lumière. On fait en-

suite passer dans la solution un rapide courant d'air, exempt de poussière, pendant trois quarts d'heure à une heure, de façon à expulser tout le chlore libre (la présence de ce dernier se reconnaît à son action décolorante sur une goutte d'une solution de méthylorange à 0.1 p. 100). Quand le chlore est éliminé, on titre l'excès d'acide avec une solution de carbonate de soude N/10.

Un titrage à l'hyposulfite N/10 ou à l'acide arsénieux fournit directement la quantité d'acide et le volume total utilisé dans la première opération.

Pour que cette méthode donne des résultats exacts, il faut que l'acide hypochloreux formé soit complètement décomposé par l'acide chlorhydrique, que tout le chlore soit dégagé à l'état gazeux et ne forme pas d'acide chlorhydrique, et que l'acide chlorhydrique ne réagisse pas sur le chlorate dans les conditions de dilution et de température du dosage.

P. Carré.

ACIDE TÉTRACHLOROPHTALIQUE, par M. **T. G. DELBRIDGE**. (*Am. chem. Journ.*, t. XLI, p. 393, 1909.)

L'acide tétrachlorophtalique.

préparé, suivant les indications de Graebe (*Ann. Chem.*, t. CXLIX, p. 18), par oxydation du tétrachloronaphtalène, cristallise avec 1/2 molécule d'eau, qu'il conserve après cristallisation dans l'éther, et avec 2 molécules d'acétone qu'il perd dans un courant d'air sec pour laisser l'acide tétrachlorophtalique anhydre, qui reprend 1/2 H^2O à l'air humide.

L'acide tétrachlorophtalique se transforme facilement en *anhydride* : $C^6Cl^4 \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > O$, par sublimation, par chauffage à 90°, par ébullitition de sa solution benzénique, ou encore par une longue dessiccation dans le vide en présence d'anhydride phosphorique. Cet anhydride fond à 255-257°.

P. Carré.

LESSIVES DE SOUDE (Régénération des), d'après le système Krais, par M. **L. FRANK**. (*Z. f. Farb. Ind.*, t. VIII, p. 107.)

Ce procédé permet le traitement continu des lessives de soude résiduelles ; il fournit des lessives purifiées, qui peuvent servir à nouveau. Le traitement des lessives résiduelles de la mercerisation comprend 3 opérations essentielles : l'extraction des lessives, la purification et la caustification des lessives obtenues, et enfin l'évaporation des lessives jusqu'à ce qu'elles aient atteint la concentration nécessaire pour la mercerisation. L'extracteur est constitué par un réservoir fermé, dans lequel on introduit le tissu saturé de soude et dans lequel ce dernier est soumis, sur chacun de ses côtés, à l'action d'un courant de vapeur d'eau ; le traitement est poursuivi jusqu'à ce que le tissu n'adhère plus à la trame du métier. D'après un brevet d'addition, le tissu est, avant ce traitement, humecté avec une lessive diluée. Celle-ci pénètre le tissu plus facilement que l'eau pure ; on obtient des lessives résiduelles plus concentrées, et le rendement total se trouve amélioré ; de plus, l'action de la vapeur est plus régulière, et on évite la formation de l'oxycellulose. Les analyses montrent qu'un échantillon renfermant 30 p. 100 de soude avant la décaustification, n'en renferme plus après que 0,6 p. 100 ; on a donc régénéré 98 p. 100 de la soude. La faible quantité de soude restante est ensuite facilement éliminée pendant les lavages auxquels est soumis le tissu. La purification des lessives à régénérer est suffisante pour que ces lessives puissent servir en quelque sorte indéfiniment ; elles ne renferment plus que 0,2 p. 100 de matière organique. La concentration se fait dans un évaporateur à cascade, qui comprend 2 séries de 7 chaudières. L'évaporateur, système Krais, a été reconnu de différents côtés, comme étant le meilleur ; la quantité d'eau évaporée par mètre carré de chauffe et par heure surpasse celle des meilleurs systèmes connus. Cet appareil peut fonctionner de différentes façons. Il peut être à simple, double, triple ou multiple effet, et l'évaporation peut y être faite dans le vide, ou à l'air libre. Le système le plus avantageux pour la régénération des lessives de 8 à 10° B. est l'appareil à double effet, avec utilisation des chaleurs résiduelles pour la purification et la caustification.

P. Carré.

MATIÈRES COLORANTES (État en solution aqueuse de quelques), par M. **E. KNECHT** et **J. P. BATEY**. (*J. Soc. of. Dyers and Colour.*, t. XXV, p. 194, 1909.)

Krafft a montré (*Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXXII, p. 1854, 1899), par l'étude ébullioscopique des solutions aqueuses, que les sels de certaines matières colorantes forment des solutions colloïdales ; le point d'ébullition de ces solutions est en effet identique à celui de l'eau pure.

Cette théorie de l'état colloïdal des matières colorantes en solution aqueuse est généralement admise par les partisans de la théorie de l'adsorption pour la teinture.

Un autre argument donné en faveur de l'état colloïdal est que les solutions aqueuses de ces matières colorantes ne peuvent être diffusées dans les conditions ordinaires. Teague et Buxton (*Zeit. für Phys. Chemie*, p. 459, 1907) ont dressé une table du caractère colloïdal d'un certain nombre de matières colorantes, basé sur la dialyse de leurs solutions aqueuses.

Le point faible de telles expériences est qu'il n'existe pas de membrane idéale pour la dialyse des solutions de matières colorantes. Il est même probable, que dans bien des cas où la diffusion ne se produit pas, la membrane est teinte par le colorant.

Biltz (*Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXXVII, p. 1766, 1904 ; t. XXXVIII, p. 2963), discutant la théorie de l'adsorption en teinture, a montré que beaucoup de colloïdes minéraux sont absorbés de leurs solutions par le coton, la laine et la soie, pour teindre la fibre. Étant données les compositions très différentes des colloïdes étudiés, il en conclut que l'adsorption du colorant par la fibre est plutôt de nature physique que de nature chimique.

L. Pelet-Jolivet et Wilde (*Comptes rendus*, 19 octobre 1908) ont donné une classification des matières colorantes en non colloïdales, faiblement colloïdales et colloïdales, basée sur l'examen de leurs solutions à l'ultramicroscope.

Les auteurs ne pensent pas que cet examen puisse donner une solution satisfaisante de la question. Ils se sont adressés de préférence à la méthode de conductibilité électrique, qui présente l'avantage de permettre l'étude des solutions à la concentration où elles sont pratique-

ment utilisées. Pelet-Jolivet et Wilde (*loc. cit.*) ont déjà montré que le *jaune naphtol* et l'*écarlate* crist. sont de bons électrolytes.

Ils ont mesuré, à la température de 90°, les conductibilités des solutions aqueuses de KCl, *benzopurpurine 4 B*, *érica B*, *chrysophénine*, *bleu alcalin*, *bleu soluble* et *jaune naphtol S*; et à la température de 18°, les conductibilités des solutions de *benzopurpurine 4 B*, d'*érica B*, du *bleu soluble*, du *jaune naphtol S* et enfin de l'acide picrique et du picrate de potassium. Ces substances se comportent comme des électrolytes normaux, et sont largement dissociées en solution diluée.

L'étude des conductibilités des solutions aqueuses de ces matières colorantes additionnées de chlorure de potassium montrent que : dans le cas de la *benzopurpurine*, la dissociation électrolytique se trouve diminuée; dans le cas du *bleu soluble* l'ionisation n'est que peu ou pas influencée pour une solution N/800; dans le cas de l'*érica* les résultats diffèrent des précédents, sans doute par suite de la très faible solubilité de ce colorant.

Les mesures ébullioscopiques confirment la dissociation électrolytique, sauf dans le cas du *jaune naphtol S*; mais il est bon de remarquer que l'ébullioscopie ne donne pas toujours une idée exacte de la dissociation d'un électrolyte.

Les expériences de diffusion montrent que ces colorants possèdent la propriété de se diffuser dans l'eau pure, en l'absence d'un diaphragme. L'*érica* traverse facilement le papier parchemin. Si l'on compare la diffusion de la *benzopurpurine* et du *bleu soluble* à celle de l'acide picrique, on en conclut que les deux premiers sont dissociés électrolytiquement et ne sont pas sous la forme colloïdale.

La *benzopurpurine*, la *chrysophénine*, le *bleu soluble*, l'*érica* et le *jaune naphtol* se comportent donc comme des électrolytes normaux. L'opinion de Krafft et d'autres auteurs, d'après lesquels les solutions de quelques-uns de ces colorants sont de nature colloïdale est donc inexacte. Le *bleu alcalin* n'a pu être obtenu dans un état de pureté suffisant pour qu'il soit possible de donner une conclusion définitive sur la nature de ses solutions.

P. Carré.

MATIÈRES COLORANTES (État en solution de certaines), par M. **S. E. SHEPPARD**. (7e *Congr. Intern. Chim. Appliq.*, Londres, 1909.)

En solution aqueuse, les matières colorantes — *isocyanine*, *pinacyanol* et *cyanine* — se trouvent partiellement ou complètement sous la forme colloïdale, et leur spectre d'absorption diffère notablement de celui d'une solution vraie. Pour les solutions aqueuses d'autres matières colorantes, le passage de la solution vraie à la solution colloïdale est accompagné de l'élargissement et de la diffusion des bandes d'absorption, ce qui est dû à l'accroissement du nombre et de la grandeur des particules. Les écarts avec la loi de Beer résultent de ce que : (*a*) l'état solide des matières colorantes est comparable à leur état liquide, et dans beaucoup de cas le spectre d'absorption peut servir de criterium ; (*b*) les matières colorantes en solution paraissent donner lieu à un processus de combinaison ou de désagrégation du corps dissous, la matière colorante, accompagnée d'une combinaison progressivement croissante avec le solvant. Si le même état de solution est atteint dans différents solvants, les maxima d'absorption sont déplacés conformément à la loi de Kundt.

P. Carré.

MATIÈRES COLORANTES (Réactions entre les substances minérales et les solutions des), par MM. **W. P. DREAPER** et **W. A. DAVIS**. (VIIe *Congr. Int. Chim. appliq.*, Londres, 1909.)

Les solutions de matière colorante à 1 p. 10.000 ont été passées lentement sur une colonne de sable purifié et calciné, de 5 pouces. On note le volume ou le poids du liquide qui sort incolore; la fin de la réaction était nettement définie. Avec le sable ordinaire et le *bleu de nuit*, le rapport du poids de colorant retenu au poids de sable employé a été trouvé de 0,000147; deux autres expériences ont donné 0,000148 et 0,000147. Avec un sable de grain plus gros, ces rapports sont devenus 0,000084 et 0,000076. Avec le *rouge coton 4 B*, l'absorption est très faible; on trouve 0,000036. La *primuline* donne un résultat analogue avec 0,00004. Ainsi, les colorants directs ne sont pas absorbés en aussi grande quantité que le *bleu de nuit* (basique). Le *rouge d'anthracène 3 B* (acide) donne 0,000041. L'acide picrique est sans action. Dans certains cas l'addition de chlorure de sodium à la solution de matière colorante possède une action marquée. Ainsi, lorsqu'on ajoute 4 grammes de sel par litre à la solution du *bleu de nuit*, le rapport devient 1,39 à 2,41. Avec une solution renfermant 10 grammes de sel par litre, tout le colorant se trouve retenu à la partie supérieure de la colonne du sable, et l'écoulement est interrompu. On voit facilement dans ce cas que la précipitation de la matière colorante est immédiate, car la partie inférieure de la colonne de sable reste incolore. Les solutions d'acide picrique additionnées de 1 p. 100 de sel sont sans action. Dans d'autres cas, comme avec le *rouge d'anthracène 3 B*, l'absorption est incomplète. Avec la *primuline* et le *rouge coton 4 B*, l'addition de 1 p. 100 de sel ne provoque pas de précipitation, mais la teinture devient 5 fois plus intense.

P. Carré.

ROUGE CONGO (La pression osmotique du — et de quelques autres colorants), par M. **W. M. BAYLISS**. (*Proc. Roy. Soc.*, t. LXXXI, p. 269, 1909.)

L'auteur a constaté que le *rouge Congo*, bien que colloïde en ce sens qu'il ne se diffuse pas à travers une membrane de parchemin, donne une pression osmotique comme s'il était en solution vraie. La pression osmotique théorique ne s'obtient qu'en l'absence d'électrolytes étrangers, car ces derniers provoquent une agrégation des molécules. L'acide libre du *rouge Congo* forme une solution colloïdale bleue. Sa solution à 1 p. 100 possède une pression osmotique de 14 millimètres de mercure, ce qui montre, si la théorie cinétique est exacte, que les agrégats renferment environ 20 molécules.

P. Carré.

TRIPHÉNYLMÉTHANE (Matières colorantes substituées du), par M. **H. FINGER**. (*Journ. f. Prakt. Chem.*, t. LXXIX, p. 492, 1909.)

Le *trichloromagenta* se prépare à partir de la méthylène-di-o-chloraniline. Celle-ci est d'abord transformée en *pp'*-diamino-*mm'*-dichloradiphénylméthane, par chauffage avec l'*o*-chloraniline et son chlorydrate en solution alcoolique, pendant 8 heures au réfrigérant à reflux. Le dichlorhydrate de la base fond à 201°. La base chauffée avec l'*o*-chloraniline, son chlorhydrate et de l'acide arsénique est transformée en trichloromagenta. La matière colorante forme une poudre rouge foncé avec un reflet métallique vert. Les teintures

obtenues sont un peu plus brillantes que celles formées par le magenta nouveau.

Pour préparer le *triméthoxy-p-magenta*, le *p.p'*-diamino-*m. m'*-diméthoxydiphénylméthane, obtenu à partir de la méthylène-di-o-anisidine, est tout d'abord transformé en dérivé diacétylé ; ce dernier est oxydé par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique en d'acétyldiaminodiméthoxybenzophénone, et, après élimination des groupes acétyles, celle-ci est réduite, par l'amalgame de sodium en solution alcoolique, en diaminodiméthoxydiphénylcarbinol. On peut aussi l'obtenir en chauffant le diaminodiméthoxydiphénylméthane ou méthylène-di-*o*-anisidine avec le chlorhydrate d'o-anisidine, l'o-nitro-anisol et le chlorure ferrique. C'est une substance couleur cuivre, à reflet vert, qui donne des teintes plus violettes que le magenta nouveau.

P. Carré.

PARA-NITROSOMÉTHYLANILINE (Nouveau produit intermédiaire pour la fabrication de matières colorantes), par M. **J. C. CAIN**. (*VIIe Congrès int. Chim. Appl.*, Londres, 1909.)

Étant donnée l'importance acquise par la para-nitrosodiméthylaniline, il est surprenant que le dérivé correspondant de la méthyléthylaniline n'ait pas encore été décrit. La *p-nitrosométhyléthylaniline* NO — C^6H^4 — N (CH^3) (C^2H^5) se prépare facilement comme le dérivé diméthylé, par action de l'acide azoteux sur la méthyléthylaniline. Elle cristallise dans l'alcool dilué en lamelles vertes fusibles à 66-67° ; son *chlorhydrate* forme des aiguilles jaunes.

La *p*-nitrosométhyléthylaniline peut servir à la préparation d'un grand nombre de matières colorantes. L'auteur a déjà préparé l'analogue du bleu de méthylène, composé dans lequel les groupes diméthyles du bleu de méthylène ordinaire sont remplacés par les groupes méthyléthyle. Cette nouvelle matière colorante peut être nommée *bleu de méthylène M. E.* Elle teint le coton mordancé au tannin en nuances plus vertes que le bleu de méthylène ordinaire.

P. Carré.

TRIPHÉNYLCARBINOL ET TRITOLYLCARBINOL (Action des amines sur le, par MM. **A. G. GREEN** et **A. E. WOODHEAD** (*VIIe Congrès intern. Chim. Appl.*, Londres, 1909.)

Il y a de grandes raisons pour envisager la « phénylation » des sels de rosaniline, par chauffage avec l'aniline, comme une réaction du genre quinonique, consistant dans la séparation directe d'un groupe quinoneimide, avec remplacement par un groupe iminophényle. A ce point de vue, les dérivés triméthoxy et trihalogénés du triphénylcarbinol, qui donnent facilement naissance au bleu d'aniline quand on les chauffe avec l'aniline, peuvent être regardés comme réagissant sous leurs formes quinoniques.

$$R^2C = C^6H^4 = NH^2Cl$$
$$R^2C = C^6H^4 = (OCH^3)\,Cl$$
$$R^2C = C^6H^4 = ICl$$

Afin de voir si les sels du triphénylcarbinol lui-même peuvent prendre la structure quinonique, les auteurs étudient l'action de l'aniline et d'autres bases, en présence de leurs chlorhydrates. Lorsqu'on chauffe le triphénylcarbinol avec l'aniline (2 parties) et le chlorhydrate d'aniline (6 parties), pendant 10 à 12 heures à 180°, le mélange fondu devient bleu foncé, mais on ne peut en retirer qu'une petite quantité de matières colorantes ; le produit principal de la réaction est constitué par l'aminotétraphénylméthane d'Ullmann et Münzhuber (*Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XXXVI, p. 407). Les propriétés de la matière colorante formée ne sont pas celles d'un dérivé du triphénylméthane, mais se rapprochent plutôt de celles des indulines. Il semble, cependant, qu'il n'y a pas eu fixation d'un groupe imino-phényle, mais que le triphénylcarbinol réagit plutôt sur l'aniline comme agent oxydant; ce qui est confirmé par ce fait, que si on remplace l'aniline par la para-toluidine, il ne se produit aucune coloration. D'autre part, l'ortho-toluidine donne un rouge qui ressemble beaucoup au magenta, et la diméthylaniline donne un violet semblable au violet de méthyle. Le tri-para-tolylcarbinol donne avec les amines précédentes des réactions entièrement semblables. Dans chacun des cas il ne se forme qu'une petite quantité de matière colorante.

P. Carré.

HYDROSULFITE DE SOUDE (Réduction des matières colorantes du groupe triphénylméthane et des composés azoïques par l'), par MM. **O. FISCHER**, **A. FRITZEN** et **S. EILLES**, (*J. f. Pract. Chem.*, t. LXXIX, p. 562, 1909)

Les auteurs donnent des exemples de l'avantage qu'on retire de l'emploi de l'hydrosulfite de soude pour la réduction des matières colorantes (voyez Grandmougin, *J. Soc. Chem. Ind.*, pp. 805, 1142, 1906; 959, 1907). Il est avantageux d'ajouter une petite quantité de poudre de zinc qui agit comme catalyseur.

Violet cristallisé. — Une solution de 5 gr. dans 100 cmc. d'alcool est traitée, à l'ébullition, par une solution concentrée de 10 à 15 gr. d'hydrosulfite de soude et 0 gr. 5 de poudre de zinc ; par dilution avec l'eau chaude et l'ammoniaque, on obtient quantitativement l'hexaméthylparalencaniline. — La *Pararosaniline*, réduite de même façon, fournit le dérivé leuco correspondant, dont il a été préparé les dérivés suivants : *tribenzylidène-p-leucaniline*, $C^{40}H^{31}N^3 + C^6H^6$, fusible à 79° ; la substance exempte de benzène fond à 175° ; *tribenzyl-p-leucaniline*, fusible à 106-107°. Cette dernière, oxydée par le peroxyde de plomb en solution alcoolique, fournit la *tribenzylrosaniline*, qui est une matière colorante rouge ; *tri-o-oxy-benzylidène-p-leucaniline*, aiguilles jaunes fusibles à 121° ; *tri-p-anisylidène-p-leucaniline*, aiguilles incolores fusibles à 79-80° ; *tri-p-diméthylaminobenzylidène-p-leucaniline*, prismes jaunes fusibles à 240°.

Benzèneazo-β-β-dinaphtylamine : A une solution de 10 gr. de substance dans 200 parties de pyridine et 160 parties d'alcool, on ajoute graduellement une solution concentrée de 20 gr. d'hydrosulfite de soude. On porte le tout à l'ébullition et on ajoute par petites portions 5 gr. de poudre de zinc. La solution décolorée est alors additionnée d'eau qui sépare de fines aiguilles jaunes d'*α-amino-ββ-dinaphtylamine*. Par ébullition de cette dernière ou de son *dérivé acétylé* (fusible à 214°) avec l'acide acétique, on obtient le β-naphtylmésométhylnaphtiminazol.

P. Carré.

THIO-INDIGO ET INDIGO (Sur l'emploi en peinture du), par M. **E. TAUBER**. (*Chem. Ztg.*, t. XXXIII, p. 417, 1909.)

L'auteur confirme par de nouvelles recherches que le thioindigo et l'indigo ne peuvent être employés dans la peinture à l'huile. Ces colorants se décolorent sous l'influence de l'huile.

P. Carré.

p-AMINOACÉTOPHÉNONE (Quelques matières colorantes azoïques dérivées de la), par MM. **HENRY A. TORREY** et **WARREN MAC PHERSON**. (*J. Amer. Chem. Soc.*, t. XXXI, p. 579, 1909.)

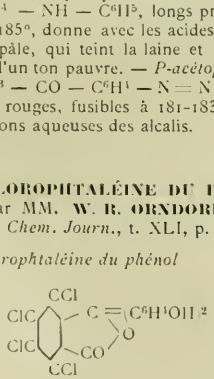
Les auteurs ont préparé un certain nombre de matières colorantes azoïques par diazotation de la *p*-aminoacétophénone, puis copulation avec les phénols et avec les amines. On ne connaissait, jusqu'à présent, qu'un très petit nombre de ces composés. Les amino-azoïques obtenus passent du jaune au rouge par action des acides. La concentration de l'ion H, pour laquelle se produit ce changement de couleur, est d'environ 5×10^{-5} dans le cas de la *p*-acétophénone-azo-diéthylaniline; la sensibilité est moindre pour la *p*-acétophénone-azo-diméthylaniline et elle est plus faible encore pour la *p*-acétophénone-azo-diphénylamine. Pour la préparation de ce dernier composé, la solution du diazoïque est additionnée d'une solution de diphénylamine dans une grande quantité d'acide acétique cristallisable ; l'auteur recommande cette méthode pour la préparation du phénylamino-azo-benzène et des autres azoïques dérivés de bases faibles peu solubles dans les acides minéraux dilués. Les composés décrits sont les suivants :

P-acétophénone-azo-résorcine, $CH^3 - CO - C^6H^4 - N = N - C^6H^3 (OH)^2$, aiguilles rouge orange, fusibles à 215-220° en se décomposant ; se dissout dans les alcalis dilués en donnant une solution rouge foncé qui teint la soie en jaune clair. — *P-acétophénone-azo-diméthylaniline*, $CH^3 - CO - C^6H^4 - N = N - C^6H^4 - N (CH^3)^2$, cristaux rouges fusibles à 203-204°, donne un *chlorhydrate* couleur pourpre ; *oxime*, cristaux rouge orange fusibles à 242-243°. — *P-acétophénone-azo-diéthylaniline* $CH^3, - CO - C^6H^4 - N = N - C^6H^4N(C^2H^5)^2$, fusible à 162-163° ; se dissout dans les acides en donnant une solution cramoisie qui teint la soie en rouge orangé foncé ; *oxime* fusible à 199-200° — *P. acétophénone-azo-diphénylamine* $CH^3 - CO - C^6H^4 N = N - C^6H^4 - NH - C^6H^5$, longs prismes rouges fusibles à 184-185°, donne avec les acides une solution d'un pourpre pâle, qui teint la laine et la soie en un jaune orangé d'un ton pauvre. — *P-acétophénone-azo-β-naphtol*, $CH^3 - CO - C^6H^4 - N = N - C^{10}H^6OH$, petits prismes rouges, fusibles à 181-183°, insolubles dans les solutions aqueuses des alcalis.

P. CARRÉ.

TÉTRACHLOROPHTALÉINE DU PHÉNOL ET DÉRIVÉS, par MM. **W. R. ORNDORFF** et **J. A. BLACK**. (*Am. Chem. Journ.*, t. XLI, p. 349, 1909.)

La *tétrachlorophtaléine du phénol*



s'obtient par condensation de l'anhydride tétrachlorophtalique avec le phénol en présence d'acide sulfurique à 15 p. 100 d'anhydride, à la température de 145-150°. Elle cristallise dans l'alcool méthylique en lamelles incolores non fusibles à 300°, solubles dans l'alcool, l'acétone, l'éther, l'acide acétique, peu solubles dans le chloroforme, le benzène et le sulfure de carbone ; elle est probablement monoclinique, $\beta = 93°$, angle d'extinction $= 21 - 22°$; a : b = 0,5 : 1. Elle donne des solutions alcalines rouges. Elle se dissout dans l'acide sulfurique en formant probablement un *sulfate*

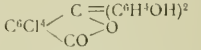
$$CO^2H - C^6Cl^4 - C (C^6H^4OH) = C^6H^4 (OH) SO^4H$$

Son *diacétate*, $C^{20}H^8Cl^4O^4 (C^2H^3O^2)^2$, cristallise dans l'alcool absolu en prismes monocliniques fusibles à 205-206° ; son *éther diméthylique* cristallise dans l'alcool en prismes tricliniques fusibles à 152-153°, son *éther diéthylique* fond à 145°, son *éther monométhylique*, cristallisé dans l'acétone n'est pas fusible à 300°.

La bromuration de la tétrachlorophtaléine fournit un *dérivé tétabromé* $C^{20}H^6Cl^4Br^4O^4$, qui cristallise dans le benzène en lamelles incolores tricliniques non fusibles à 300° solubles dans l'alcool et dans le benzène ; c'est un acide plus fort que la tétrachlorophtaléine; son *diacétate* cristallise dans l'alcool absolu en cristaux monocliniques fusibles à 190-191°, son *sel d'ammonium* $C^{20}H^4Cl^4Br^4O^4Am^2$ est bleu et perd de l'ammoniac à l'air, son *sel d'argent* est bleu foncé ; son *éther diméthylique*, cristallisé dans le benzène, fond à 265-266° ; son *éther diéthylique* fond à 201-202°. Les essais de préparation d'éthers diméthyliques colorés (forme quinonique) n'ont pas réussi.

L'acidité de ces dérivés halogénés est plus grande que l'acidité de la phtaléine ordinaire, mais elle n'est pas suffisante encore pour permettre le dosage des carbonates. On peut cependant les employer de préférence à la phtaléine ordinaire pour doser les acides organiques et les solutions alcooliques. Les éthers méthyliques de ces composés ne peuvent être préparés au moyen des acides sulfurique ou chlorhydrique, ce qui est en accord avec la règle de V. Meyer, d'après laquelle 2 groupes substituants en ortho par rapport au carboxyle retardent la formation des éthers. La tétrachlorophtaléine ne forme pas, comme la phtaléine ordinaire, des sels doubles avec le chlorure d'aluminium et le chlorure stannique.

Dans la préparation de la tétrachlorophtaléine, il se forme en même temps du *tétrachlorofluorane*



qui cristallise en prismes incolores, probablement tricliniques, non fusibles à 300°, solubles dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique. Il se dissout dans les acides sulfurique et azotique concentrés, pour donner sans doute des sels oxoniums : ces derniers ne se forment pas avec l'acide chlorhydrique.

P. CARRÉ.

NOIR D'ANILINE (Sur le), par M. **R. WILLSTAETTER** et **S. DORAGI** (*Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XLII, p. 2147, 1909.)

Les auteurs discutent tout d'abord le processus de formation de la quinone par oxydation chromique de l'aniline. On admettait autrefois que cette oxydation se produit par l'intermédiaire de la phénylhydroxylamine, qui en solution acide, se transpose en *p*-aminophénol, que l'oxydation transforme en quinone. Ce processus est rendu peu vraisemblable par ce fait, que l'oxydation chromique de la phénylhydroxylamine fournit du nitrosobenzène et non de la quinone. Le premier produit intermédiaire de l'oxydation de l'aniline est le noir d'aniline, qu'une oxydation plus avancée transforme en quinone. Lorsqu'en effet on oxyde l'aniline dans les conditions indiquées par Nietzki (*Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. X, p. 1934, 1877 ; XIX, p. 1467, 1886), on constate que l'addition de chaque goutte de bichromate à la

solution sulfurique d'aniline froide fournit un précipité équivalent de noir d'aniline. Ce noir d'aniline ne renferme pas d'oxygene, et ne dérive ni de la phénylhydroxylamine, ni du *p*-aminophénol.

D'autre part on ne peut accepter, pour la formation du noir d'aniline, le processus indiqué par Noyer (*Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XL, p. 288, 1907), suivant lequel il se forme tout d'abord de la phénylhydroxylamine qui se condenserait avec l'aniline pour donner de l'aminodiphénylamine, avant de conduire au noir d'aniline. En effet : 1° l'aminodiphénylamine, oxydée à froid par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique fournit surtout de l'émeraldine, qui ne se produit pas lorsqu'on oxyde l'aniline dans les mêmes conditions; 2° l'oxydation de l'aminodiphénylamine par le mélange chromique ne peut donner que 60 p. 100 de quinone, tandis que l'aniline en donne plus de 85 p. 100; 3° lorsqu'on traite par le mélange chromique un mélange de phénylhydroxylamine et d'aniline, on transforme tout d'abord la phénylhydroxylamine en nitrosobenzène et ensuite l'aniline en noir d'aniline.

Lorsqu'on oxyde le noir d'aniline par le mélange chromique dans les conditions indiquées par Nietzki, on obtient en quinone un rendement de 88-89 p. 100. Mais si l'on oxyde tout d'abord l'aniline en noir d'aniline par la quantité théorique de bichromate, et si l'on oxyde ensuite le noir d'aniline par le peroxyde de plomb, le rendement en quinone atteint 95 p. 100 du rendement théorique, rendement sensiblement équivalent à celui que fournit l'oxydation de la *p*-phénylénediamine ou du *p*-aminophénol. Ce fait paraît indiquer que le dérivé leuco du noir d'aniline est de nature indamine $C^6H^5—NH(C^6H^4NH)^6—C^6H^4HN^2$.

Le noir d'aniline pur (ne laissant que 0,1 p. 100 de cendres) a été préparé en oxydant une solution d'aniline dans l'acide sulfurique à 25 p. 100 par la quantité théorique de bichromate de potassium, entre 0 et 5°, puis en agitant à plusieurs reprises le produit obtenu avec l'acide sulfurique double normal. L'analyse du noir pur a donné, en moyenne, 79,23 de C, 5,07 de H et 15,49 de N, ce qui confirme la formule (C^6H^{45}, N^{18}). La quantité d'oxygène employée à sa préparation est de 1,27 atome pour une molécule d'aniline; la formule (C^6H^{45}, N^{18}) exige 1,25 atome; avec cette dernière quantité d'oxygène, on obtient un rendement de 97 p. 100 du rendement théorique. Le noir d'aniline, qui est insoluble dans la plupart des solvants usuels, se dissout dans les phénols et dans les amines : 100 p. de *m*-crésol en dissolvent 3,09 à 19° et 100 p. de *q*-toluidine en dissolvent 1,29 p. à 48°, la *p*-aminodiméthylaniline en dissout également une quantité notable en donnant une solution rouge foncé.

Le poids moléculaire du noir d'aniline a été déterminé par hydrolyse au moyen de l'acide sulfurique dilué : cette hydrolyse se produit déjà à l'ébullition, elle est rapide à 200° ; elle dégage 1,8 de l'azote à l'état d'ammoniac, suivant le schéma

$$\cdots\cdots = C^6H^4 = NH + H^2O \rightarrow \quad = C^6H^4O + NH^3$$

Les faits qui précèdent indiquent que la constitution du noir d'aniline doit être la suivante :

$$C^6H^5 — N = C^6H^4 = N — C^6H^4 — NH — C^6H^4 — NH — C^6H^4 — N = C^6H^4 = N — C^6H^4 — N = C^6H^4 = NH,$$

la position des liaisons quinoniques internes étant choisie arbitrairement.

Sels du noir d'aniline. — Le *chlorhydrate* a pour composition $C^{48}H^{36}N^8, 3HCl$, ainsi que l'a trouvé Nietzki. — Le *sulfate* préparé au moyen du noir d'aniline et d'acide sulfurique double normal, répond à la composition $C^{48}H^{36}N^8, 2SO^4H^2$, trouvée par Nietzki. Lorsqu'on agite le noir avec une solution éthérée d'acide sulfurique, on obtient un *sulfate* de composition $C^{48}H^{36}N^8, 5SO^2H^2$.

P. Carré.

NOIR D'ANILINE (Technologie chimique du), par M. **ARTHUR G. GREEN**. (*J. Soc. of Dyers and Colour.*, t. XXV, p. 188, 1909.)

Bien que le noir d'aniline soit l'une des matières colorantes les plus importantes, on possède peu de données sur sa nature chimique. Cela tient en partie à ce que ce colorant n'est pas, en général, isolé en nature, mais produit directement sur la fibre.

Le noir d'aniline fut employé pour la première fois, en 1862, par Calvert, Clift et Lowe. Ces derniers l'obtenaient en traitant la fibre par un mélange de chlorhydrate d'aniline, de chlorate de potasse et d'un sel ferrique, puis en oxydant l'émeraldine formée au moyen d'une solution de bichromate de potassium. Ce procédé fut ensuite perfectionné par Lightfoot, qui indiqua que l'addition d'un sel de cuivre au mélange de chlorhydrate d'aniline et de chlorate de potasse facilite beaucoup la réaction. Les divers modes de production du noir d'aniline, actuellement employés, sont plus ou moins voisins de ce dernier procédé et n'en diffèrent que par le remplacement du sel de cuivre par un autre agent porteur d'oxygène. Cordillet (1864) remplace le sel de cuivre par un ferrocyanure ou par un ferricyanure. Lauth (1864) emploie le sulfure de cuivre, insoluble. Guyard et Witz (1876) se servent des sels de vanadium.

Noir au bichromate. — Seulement utilisé pour la teinture du fil, et fréquemment appliqué sur fond de noir sulfuré. Le fil est plongé dans une solution d'aniline, d'acide chlorhydrique et de bichromate de soude, laquelle est portée lentement à l'ébullition. On obtient ainsi une teinte bronzée, qui ne verdit pas à l'air ; le coton n'est pas affaibli.

Noir au cuivre. — Méthode la plus employée pour le coton de bonne qualité, et pour le coton mercerisé qui est ensuite passé à la calendre Schreiner. Le tissu est passé dans une solution de chlorhydrate d'aniline (rendue légèrement basique par une petite quantité d'aniline libre) de chlorate de potasse et de sulfate de cuivre. Quelques teinturiers ajoutent aussi de l'acétate d'aluminium ou du chlorure d'ammonium, mais cette addition est d'un avantage très douteux. Le tissu, qui renferme alors 6-7 p. 100 d'aniline, est séché sur cylindre de cuivre, chauffé à la vapeur, puis passé environ 10 minutes dans une chambre dont l'atmosphère est portée à 40-50° et est maintenue humide par la vapeur d'eau. A la sortie de cette chambre, le tissu a pris une teinte vert foncé. On plonge ensuite le tissu dans une solution chaude de bichromate de soude, afin de transformer l'Émeraldine en noir d'aniline. C'est de la bonne conduite de cette dernière opération que dépend la solidité du noir. Pour la teinture du calicot, on remplace parfois le sulfate de cuivre par le sulfure de cuivre ou par le sulfocyanure cuivreux.

Noir au prussiate. — Pour les tissus de bonne qualité, et pour la production de dessins, par réserves. Le tissu est plongé dans une solution de chlorhydrate d'aniline, de chlorate de sodium et de ferrocyanure de potassium. On sèche et on passe 2 à 3 minutes dans une chambre humide, chauffée à 80-90°, pour développer l'émeraldine. On passe ensuite au bichromate ou dans une solution alcaline. Le noir ainsi obtenu pré-

sente une teinte bleue, et n'affaiblit pas le coton comme le noir au cuivre.

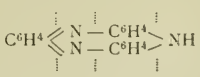
Noir au vanadium. — S'emploie surtout dans le cas où l'on veut réaliser un développement lent de l'émeraldine, à basse température. Le bain consiste alors en chlorhydrate d'aniline, chlorate de sodium et une petite quantité de chlorure de vanadium ou de vanadate d'ammonium. On ajoute fréquemment une petite quantité de cuivre. Le noir est développé comme précédemment par un passage dans la chambre humide, suivi d'un traitement au bichromate.

Constitution du noir d'aniline. — Dans la formation du noir d'aniline, on distingue actuellement trois stades principaux d'oxydation ou de condensation ; l'émeraldine (1), la nigraniline (2), le noir inverdissable (3). Ces produits se trouvent en proportions variables dans les noirs d'aniline du commerce.

Les analyses de Nietzki, Kayser, Goppelsrœder et d'autres auteurs, qui paraissent avoir été effectuées sur des mélanges d'émeraldine et de nigraniline, correspondent à la formule $(C^6H^4 \text{ ou } {}^5N)^x$.

Les analyses des chlorhydrates semblent correspondre à $C^{18}H^{15}$ ou ${}^{13}N^3HCl$. La soudure des résidus d'aniline doit se faire en para. En effet, l'oxydation chromique fournit de la quinone. La réduction par le phosphore et l'acide iodhydrique donne de la para-phénylènediamine et de la dipara-aminodiphénylamine. La distillation avec la poudre de zinc fournit de la diphényl-paraphénylènediamine avec de la dipara-amidodiphénylamine, de la diphénylamine et de la para-phénylènediamine.

Ces faits s'expliquent très bien avec la formule de constitution suivante pour l'émeraldine



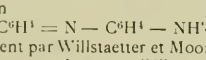
dont la molécule pourrait être rompue suivant les trois façons indiquées.

Cette formule s'accorde également avec la synthèse du noir d'aniline effectuée par Nietzki en oxydant un mélange de dipara-amido-diphénylamine. Le composé de constitution

$C^6H^5 - N = C^6H^4 = N - C^6H^4 - NH' - C^6H^4 - NH^2$

décrit récemment par Willstaetter et Moore, sous le nom d'émeraldine, est certainement différent du précédent.

Il est probable que le stade suivant, la nigraniline, résulte de la production d'une diquinone-imide, dont le chlorure répondrait à la constitution



Cette formule s'accorde, en effet, avec les faits suivants : *a*) transformation des sels verts de l'émeraldine, en sels violets foncés de la nigraniline, par oxydation au bichromate ou au persulfate de potassium, et faible altération de la couleur par un traitement acide ou alcalin, car la base et ses sels sont du même type (1) ; *b*) régénération de l'émeraldine par action de bisulfite de soude, et production de leuco-émeraldine incolore, par une réduction plus avancée ; *c*) réduction et oxydation simultanée par ébullition avec les acides dilués, ce qui régénère l'émeraldine, en même temps qu'il se forme de la quinone.

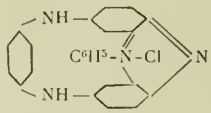
(1) On trouve dans la littérature que les sels de la nigraniline sont vert foncé. Cette erreur provient sans doute de la facilité avec laquelle ils sont transformés en sels de l'émeraldine par action des acides.

Le verdissement à l'air du noir d'aniline est dû à la transformation en émeraldine de la nigraniline qu'il renferme, par action des agents réducteurs (comme le gaz sulfureux).

Quant à la constitution du noir inverdissable, l'auteur ne partage pas les idées de Willstaetter et Moore, qui lui attribuent la formule $(C^6H^4, {}^5N)^x$, avec X = au moins 8.

On sait que le noir inverdissable diffère de la nigraniline par une teinte noire plus foncée et moins violette, en ce qu'il ne régénère pas la nigraniline par action des agents réducteurs, en ce qu'il n'est pas altéré par les acides minéraux et par la production d'un dérivé leuco brun pâle. On sait d'autre part que le noir inverdissable ne résulte pas simplement d'une oxydation plus avancée de la nigraniline, mais que la présence d'aniline libre est nécessaire à sa formation. L'action des agents réducteurs conduit l'auteur à admettre qu'il existe, entre le noir inverdissable et l'émeraldine, les mêmes relations qu'entre la safranine et l'indamine simple. La façon de voir de l'auteur est en outre confirmée par les observations suivantes : *a*) production de noir d'aniline par condensation de l'émeraldine avec différentes amines primaires, toluidines, para-chloraniline, acide sulfanilique, etc... *b*) transformation de l'émeraldine en noir par ébullition de sa solution aqueuse avec la méta ou la para-phénylènediamine en présence de l'air ; *c*) transformation de la nigraniline en noir par simple ébullition de sa solution aqueuse avec l'aniline, en présence de l'air ; *d*) non-production de noir lorsqu'on remplace l'aniline par la diméthylaniline.

Tous ces faits conduisent à représenter le noir inverdissable par la formule :



Il est probable que cette base, de même que la safranine, peut exister sous deux formes : la forme azonium, et l'anhydride correspondant ; ce qui expliquerait les divergences de certains auteurs en ce qui concerne la présence de l'oxygène dans ce composé.

Les dosages de chlore donnés par Willstaetter et Moore, pour le chlorure de leur « noir de polymérisation » s'accordent suffisamment bien avec la formule ci-dessus.

Noir d'aniline par oxydation à l'air. — Lorsqu'on prépare le noir d'aniline par l'un des procédés ci-dessus, et spécialement par les méthodes au cuivre et au vanadium, il faut prendre de grandes précautions pour ne pas altérer la fibre du coton. Cette altération est due à l'action hydrolysante de l'acide minéral employé et à l'action oxydante du chlore ou des oxydes de chlore qui proviennent du chlorate en bain acide, et qui transforment le coton en oxycellulose. Ainsi que l'a montré Beltzer (*Rev. gen. des Mat. Col.*, p. 113, 1902), cette dernière cause est la moins importante. Pour éliminer la première, on a bien essayé de diminuer l'acidité du bain, mais sans succès, car on retarde alors le développement de l'émeraldine.

L'auteur (B. F. 386361, voir *R. G. M. C.*, 1908, p. 328) évite ces inconvénients d'autre manière, en employant un agent d'oxydation plus doux, l'oxygène atmosphérique. Le procédé repose sur ce que l'oxydation de l'aniline par l'air, en émeraldine et même en noir d'aniline, devient possible en présence de petites quantités de para-diamines ou de para-amino-phénols. Dans le cas de la para-phény-

lénediamine, les différents stades de la réaction paraissent être les suivants :

a Un mélange de chlorhydrate d'aniline et de paraphenylène-diamine est oxydé par le chlorure cuivrique, et spécialement en présence des chlorures alcalins, en bleu indamine

$$NH = C^6H^4 = N - C^6H^4 - NH^2$$

b En présence d'un excès de chlorhydrate d'aniline, la coloration bleue disparaît, et il se forme un dérivé leuco de constitution probable :

$$NH^2 - C^6H^4 - NH - C^6H^4 - NH - C^6H^4 - NH^2$$

c Le chlorure cuivreux formé en (*a*) est oxydé par l'air en chlorure cuivrique, qui oxyde le dérivé leuco en dérivé quinonique :

$$NH^2 - C^6H^4 - NH - C^6H^4 - N = C^6H^4 = NH$$

d Ce dernier fixe de nouveau une molécule d'aniline pour donner un dérivé leuco plus complexe, que l'oxydation transforme en dérivé quinonique :

$$NH^2 - C^6H^4 - NH - C^6H^4 - NH - C^6H^4 - N = C^6H^4 = NH$$

e Enfin ce dernier se scinde pour régénérer la paraphénylène-diamine et régénérer l'émeraldine :

$$NH^2 - C^6H^4 - NH - C^6H^4 - NH - C^6H^4 - N = C^6H^4 = NH$$

Il suffit d'une quantité assez faible de para-phénylène-diamine, 2 p. 1.000 environ du poids de l'aniline employée. D'autres substances, capables de donner des indamines, comme la nitrosodiméthylaniline, conduisent au même résultat. Les paradiamines à deux noyaux, comme la benzidine, le diaminodiphénylméthane, jouissent de la même propriété. Les méta-diamines n'ont aucune action. Les ortho-diamines paraissent former des produits de condensation stables, mais conduisent à des résultats entièrement différents.

La teinture se fait sensiblement comme pour le procédé ordinaire au chlorate. Le tissu est plongé dans un bain de chlorhydrate d'aniline additionné d'un sel de cuivre et d'une petite quantité de para-phénylènediamine, sèche et exposé à l'air avec ou sans passage dans la chambre humide. L'émeraldine est ensuite transformé en noir par le bain de chlorate.

Ce procédé a l'avantage : de réaliser une utilisation complète de l'aniline ; d'utiliser des bains plus stables et de ne pas dégager de vapeurs toxiques.

P. Carré.

CAMPÊCHE (Ses actions secondaires), par M. **P. HEERMANN**. (*VIIe Cong. Int. Chim. Appliq.*, Londres, 1909.)

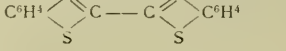
En outre de ses propriétés tinctoriales, le campêche jouit de la propriété importante d'accroître le poids de la soie. L'auteur a constaté que la soie brute, nettoyée, possède une affinité bien définie pour les extraits de campêche fortement et faiblement oxydés ; la soie prend une augmentation de poids marquée. On observe en même temps un accroissement considérable de volume, et une diminution moins marquée de la longueur de la fibre. L'augmentation de poids de la soie dépend du traitement préalable auquel elle a été soumise, du degré d'oxydation du campêche, de la composition du bain et d'autres facteurs. La soie traitée au tannin possède moins d'affinité pour le campêche, tandis qu'elle absorbe l'hématine et l'hématoxyline aussi bien que la soie non traitée. La soie chargée au phosphate d'étain est celle qui possède le plus grand pouvoir absorbant ; elle peut alors retenir plus de son poids de campêche.

P. Carré.

THIOINDIGO (Quelques dérivés du), par M. **BÉCHAMP**. (*C. R.*, t. CXLVIII, p. 1677, 1909.)

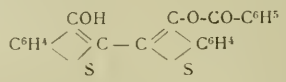
L'auteur étudie l'action des dérivés organo-magnésiens sur le thioindigo, et montre que cette action est purement réductrice. Quand on décompose par l'eau le produit de la réaction d'un organo-magnésien sur le thioindigo, il se forme un produit blanc, qui rougit rapidement en régénérant du thioindigo. Mais si l'on évite la présence de l'eau et si on décompose le produit de la réaction par le chlorure d'acétyle ou de benzoïle, on obtient des produits stables. Quel que soit le dérivé magnésien employé bromure de méthyl-éthyl-ou phénylmagnésium, les dérivés acétylé ou benzoïlé obtenus sont identiques, ce qui fait supposer que l'action du dérivé magnésien est purement réductrice. Afin de vérifier cette hypothèse, l'auteur a réduit le thioindigo par l'étain et l'acide chlorhydrique, et il a obtenu, en acétylant et en benzoïlant le produit de la réduction, les mêmes dérivés acétylé et benzoïlé que par la réaction des organo-magnésiens.

Le *dérivé acétylé du thioindigo*



se présente en fines aiguilles blanches, fondant à 248°, en se décomposant. Saponifié par la potasse, il ne donne pas le produit de réduction correspondant au thioindigo, mais il régénère du thioindigo, par suite d'une oxydation simultanée.

Le *dérivé benzoïlé*



forme des aiguilles blanches feutrées, fusibles à 225° en se décomposant. Il s'oxyde facilement à l'air, même lorsqu'il est parfaitement pur, tandis que le dérivé acétylé est stable. Saponifié, il se comporte comme le dérivé acétylé.

P. Carré.

MATIÈRES COLORANTES DU GOUDRON DE HOUILLE (Industrie aux États-Unis des), par M. **J. F. SCHOELKOPF**. (*VIIe Congr. Int. Chim. Appliq.*, Londres, 1909.)

Le retard du développement de l'industrie des matières colorantes dérivées du goudron de houille, aux États-Unis, laquelle était florissante avant le « Tariff Act » de 1883, paraît être dû à la législation défavorable de 1883, à la suite de laquelle cinq usines au moins furent supprimées. Cependant le « Tariff Act » de 1897 rendit le progrès possible aux États-Unis, et dans les dix années qui suivirent, cette industrie fit de plus grands progrès que dans les trente années précédentes. Avec la perspective d'un meilleur tarif de protection et d'une modification convenable de la loi sur les Brevets, et avec le nouvel apport d'hydrocarbures que fournit la

nouvelle méthode de distillation de la houille, employée aux États-Unis, il ne paraît pas impossible qu'à l'avenir les États-Unis exportent des matières colorantes, au lieu d'en importer.

A côté des couleurs d'alizarine et d'anthracène qui sont exemptes de droits, la liste des matières colorantes fabriquées est assez complète. Les magentas, les chrysoïdines, les bruns-Bismarck, les bleus d'aniline, les nigrosines nécessaires aux Américains sont pratiquement fabriquées aux États-Unis. De grandes quantités de colorants directs pour coton, les noirs, les rouges et les bleus acides sont fabriqués aux États-Unis.

La quantité totale de matières colorantes dérivées du goudron de houille préparée aux États-Unis est d'environ 4.000.000 de livres, représentant une valeur de plus de 1.000.000 de dollars. Pour les dix dernières années, l'accroissement de la production a été environ deux fois plus grand que l'accroissement des importations.

P. Carré.

CELLULOSE (Action de l'acide oxalique sur la), par M. E. **KNECHT**. (*VIIe Cong. Int. Chim. Appliq.* Londres, 1909.)

On sait que si l'on imprime, sur calicot, une solution concentrée d'acide oxalique épaissie avec de la gomme, que l'on sèche à la température ordinaire et qu'ensuite on lave soigneusement, les parties imprimées offrent une affinité marquée pour le bleu de méthylène, tandis que l'affinité pour les colorants directs, comme l'Érika, se trouve diminuée. Les acides tartrique et citrique ne jouissent pas de cette propriété. L'auteur montre que les portions imprimées perdent leurs propriétés caractéristiques par une ébullition de quelques minutes avec la lessive de soude diluée. L'acide oxalique ne peut être caractérisé dans l'extrait sodique, ce qui montre que le phénomène n'est pas dû à la formation d'un oxalate de cellulose. Mais la solution sodique renferme de l'acide formique, qui semble se former par décomposition de l'acide oxalique et qui réagit sur la cellulose pour donner de la formylcellulose. L'acide malonique réagit d'une manière analogue et fournit l'acétylcellulose ; l'action de l'acide hexylmalonique est encore plus prononcée. Il est probable que tous les acides de cette série agissent d'une manière analogue, et que cette réaction constitue un nouveau mode de formation des acides. Les acides succiniques et glutariques n'ont pas donné cette réaction.

P. Carré.

LAINE (Influence des agents de préparation et de blanchiment sur la teinture de la), par M. T. **VALETTE**. (*VIIe Congrès Int. Chim. Appliq.*, Londres, 1909.)

L'auteur étudie l'influence de la chaux, de l'ammoniaque, du carbonate de soude, du savon, de l'eau oxygénée, du gaz sulfureux et de l'acide hypochloreux sur les teintes que prennent les écheveaux de laine, avec les colorants acides, les colorants sur mordant de chrome et d'alumine, et l'indigo. Les teintes les plus belles sont obtenues dans le cas de la chaux et de l'acide hypochloreux, et l'on obtient alors la plus grande affinité pour les colorants. Dans le cas du carbonate de soude, du savon et de l'ammoniaque, les teintes obtenues sont beaucoup moins vives, elles sont plus sombres. Avec l'eau oxygénée on obtient toujours des tons moins vifs, et avec le gaz sulfureux des tons plus clairs. Les couleurs, comme l'outremer, la garance, en suspension dans l'eau froide, sont énergiquement retenues par la laine traitée à l'acide hypochloreux ; tandis que la laine traitée par la chaux ou par le carbonate de soude est à peine colorée. Si l'on expose à la lumière solaire, pendant trois mois, des écheveaux de laine traités par les différents réactifs ci-dessus et colorés de la même teinte pour chaque couleur, on constate que l'altération est sensiblement la même, sauf dans le cas de la laine traitée à l'acide hypochloreux, où la teinture paraît un peu moins fugace.

P. Carré.

MERCERISATION (La technique de la), par M. E. **HERZINGER**. (*Apprêt*, p. 87, 1909).

Dans les dernières années du siècle précédent, les observations de John Mercer sont relatives à l'action des lessives alcalines sur les fibres végétales, celles d'Horace Arthur Lowe ont porté sur la préparation d'un coton d'aspect soyeux suivant les brevets d'addition de Thomas et Prévost de Krefeld, lesquels étaient tout d'abord tombés dans l'oubli. L'auteur expose les méthodes actuellement employées pour donner au coton un aspect soyeux, ainsi que les inventions chimiques et mécaniques du domaine de cette industrie, En outre des essais et des modes de fabrication, il donne les publications scientifiques d'autres spécialistes, et il parle de l'avenir de la mercerisation.

P. Carré.

COTON (Sur la nitration du), par M. C. **PIEST**. (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. XXII, p. 1205, 1909).

La nitrocellulose préparée au moyen du coton blanchi à l'hypochlorite de chaux renferme un peu moins d'azote que la nitrocellulose préparée avec le coton ordinaire ; elle est en outre plus difficile à laver et nécessite un grand nombre de lavages à chaud pour être stable. Il en est de même de la nitrocellulose préparée avec le coton mercerisé, lequel fournit un produit légèrement différent suivant l'agent de mercerisation. La nitrocellulose du coton mercerisé renferme 12,96 p. 100 d'azote, contre 13,07 p. 100 pour la nitrocellulose du coton ordinaire : ces teneurs très voisines montrent que la mercerisation de la cellulose ne change pas sa composition. La plus grande solubilité de la nitro-cellulose du coton mercerisé confirme une variation de la grandeur moléculaire du coton sous l'influence des agents de mercerisation. La solubilité des nitrocelluloses dans l'alcool dépend des traitements préalables subis par le coton ; elle est plus grande dans le cas du coton ordinaire et devient plus grande encore dans le cas du coton fortement blanchi. Le coton chauffé à 150° dans un courant de gaz carbonique ne change sensiblement pas de composition et fournit une nitrocellulose de même composition que le coton primitif.

P. Carré.

LES PROGRÈS DANS L'APPRÊT DES FILS ET DES TISSUS, par M. C. F. **GOHRING**. (Conférence faite à Berlin 1er mars 1909, *Verein zur Förderung des Gewerbefleisses*.)

L'apprêt des fils et des tissus remonte à une époque forte ancienne. Les Grecs et les Romains épuraient déjà leurs draps de laine avec le chardon ou la carapace de la tortue, et aussi avec des cardes à pointes de fer. Ils savaient aussi brosser, tendre, presser et brillanter leurs toiles. Lorsque les empereurs grecs, avec l'aide des moines de l'Orient, eurent introduit la culture des vers à soie, la préparation des tissus de soie prit un

grand essor. Le tissage fut introduit en France et en Espagne par les Arabes. Au treizième et au quatorzième siècle, le filage, le tissage et la teinture atteignirent un grand développement à Venise et à Florence. Les Florentins donnèrent à leur industrie textile une telle organisation que les apprêts italiens acquirent une réputation universelle. Au dix-septième siècle, les Anglais, aidés par les Huguenots immigrés, commencèrent à augmenter leur industrie des apprêts. L'époque de la vapeur, de la chimie et de la physique, vint donner aux apprêts une nouvelle impulsion, si bien que la préparation des fils et des tissus fut de nouveau améliorée.

L'auteur expose d'abord les procédés qui sont relatifs aux fibres végétales, coton, lin, chanvre, jute, et aussi à la mercerisation. Il parle ensuite du traitement de la soie et de la charge de la soie.

L'art de filer la soie était déjà connu des Chinois. Leur procédé fut employé du onzième au treizième siècle par les Grecs, les Siciliens, les Maures et plus tard par les tisserands du Rhin. Puis vinrent les nouveaux procédés de filature, de broderie, de passementerie, etc...; la passementerie, en particulier, acquit une grande vogue. Cet art fut tout d'abord particulier à la ville espagnole de Léon, jusqu'à ce que Fournier, en 1570, l'introduisit à Nüremberg, pour implanter définitivement cette industrie en Allemagne.

Parmi les différents tissus, la laine de mouton apporte la plus grosse contribution à l'industrie des apprêts. L'auteur expose les principales opérations de l'apprêt de la laine. Il parle aussi de la préparation des fourrures artificielles et de la peluche : puis il expose les modes d'apprêt des tissus de soie, de coton et de lin.

L'apprêt des tissus présente une grande importance, non seulement pour les matières neuves, mais aussi pour le nettoyage et la régénération des choses usuelles.

P. Carré.

FIBRES DE L'INDE (*Bull. Imp. Inst.*, t. VII, p. 8, 1909).

(1) Fibre *Agave rigida* de Madras. Provenant de feuilles de 6 ans. Bien préparée, bon lustre, couleur blanche à chamois pâle, bonne solidité, filaments de 3 pieds de long. Produit évalué de 36 à 38 l. la tonne. — (2) Fibre *Agave americana* de Madras. Provenant de feuilles de 6 ans. Qualité inégale, presque blanche et brillante, trop gommeuse, pauvre en lustre et souillée de pulpe verdâtre. Filament trop court pour la fabrication de la corde. Évaluée de 27 à 28 l. la tonne. — (3) Fibre *Furcræa sp.* de Madras. Provenant de feuilles de 6 ans. Couleur chamois, presque blanche, bon lustre, mais un peu raide et gommeuse. Solidité inégale ; filaments de 2 à 3 pieds, ce qui est trop court pour la fabrication de la corde. Évaluée de 26 à 27 l. la tonne. — (4) Chanvre de Manille de Kullar, Madras. Bien préparé, couleur chamois pâle, bon lustre, moins rigide que le chanvre de Manille ordinaire; ressemble plutôt à la fibre de banane. Longueur moyenne de la fibre, 4 pieds 3 pouces. Moins solide que le chanvre de Manille ordinaire. Évalué de 23 à 24 l. la tonne (octobre 1908). Très propre à la fabrication du fil. — (5) Fibre *Agave* d'Assam. Paraît être de bonne qualité, mais mal nettoyée. Couleur inégale, bien lustrée, très bonne solidité, longueur 4 pieds, mais quelques fibres plus courtes. Evaluée à 30 l. la tonne, si elle bien nettoyée. — (6) Fibre *Agave sisalana*, de l'île Andaman (Port-Blair). Couleur chamois, bien nettoyée, bon lustre, bonne solidité, longueur moyenne, 4 pieds. Renferme moins de cellulose et perd plus à l'hydrolyse et à la purification acide que le chanvre africain. Cela tient probablement à ce que la fibre a été lavée avec de l'eau de mer, car la cendre renferme 2,9 p. 100 de chlorure de sodium. Si cette fibre ne renfermait pas de chlorure de sodium, elle serait légèrement supérieure au chanvre africain. L'échantillon fut évalué environ 24 l. la tonne. — (7) Fibre *Urena* de Nettigandi. Un peu rigide, fibre grisâtre, gommeuse et en partie ligneuse, solidité bonne mais inégale. Fibre insuffisamment rouie. Ressemble à la fibre Aramina du Brésil et, comme elle, est plus rigide que le jute (*Bull. Imp. Inst.*, t. I, p. 24, 1903). Utilisable pour la filature et pour être mélangée avec le jute. La longueur de la fibre varie de 6 à 4 pieds ou moins. Evaluée de 12 l. 10 s. à 13 l. par tonne (avec jute, de 15 à 17 l. la tonne). — (8). *Kapok* (graine de soie de l'*Eriodendron anfractuosum*) du district Arcot, sud de Madras. L'échantillon était propre, mais renfermait une certaine quantité de graines et aussi de fragments des capsules. Couleur brun clair, mais un peu plus foncée que le kapok de Java, très lustrée, élastique, molle et soyeuse. Les fibres ne possèdent qu'une faible solidité ; elles ont une longueur de 0,7 à 1 pouce, avec un diamètre variant de 0,0006 à 0,00013 pouce. Brokers la considère comme équivalente au bon kapok de Java, et comme ayant une valeur de 4,5 d. par b. (si elle renferme de la graine), et de 6 d. si elle est exempte de graine. Il faut donc prendre soin d'éliminer la graine aussi complètement que possible avant l'embarquement.

L'examen chimique a donné les résultats suivants :

	Humidité.	Cendre.	Perte. Hydrolyse α.	Perte. Hydrolyse β.	Perte. Purification acide.	Cellulose.
	o/o	o/o	o/o	o o	o/o	o/o
Agave rigida.	9	1,5	11,5	14,6	2	73
Agave americana . . .	9,7	2	16,3	20	3,8	77
Furcræa sp.	10	1,5	18,8	22,1	3	72
Chanvre Manille (Madras)	11,3	3,5	20,9	27,8	5	70,5
— (Standard) .	10,2	1,1	11,2	17,8	1,6	78,6
Fibre de Banane de l'Est Africain.	10,8	3,4	16,5	25,6	3,8	73
Agave sisalana (Andamans).	11,7	3,5	14	16	4.7	76,6
Chanvre Sisal de l'Est Africain.	11,1	1	11,2	14,1	2,3	78,2

P. Carré.

SAULE (Coton d'écorce de) (*Zeit. Text. Ind.*, 1909, p. 294).

On désigne ainsi un produit encore peu connu de l'industrie textile, qui présente les propriétés d'un article courant, et qui est équivalent aux produits préparés au moyen des fibres de chanvre et de coton. L'écorce de saule est traitée d'une manière analogue aux fibres de chanvre et de lin. Le coton d'écorce de saule peut être travaillé sur les métiers à tissu. Ce produit est doué d'une grande faculté d'absorption pour les liquides, ce qui le rendrait particulièrement propre à la fabrication du matériel de pansement. 400 kilogrames d'écorce de saule fournissent environ 100 kilogrammes de coton capable d'être filé, qui reviennent à 25 marks. Pour isoler la fibre, on traite tout d'abord pendant 5-8 heures par une lessive alcaline, on sèche et on élimine le tannin. On procède ensuite au broyage, et on affine comme pour le chanvre et le lin. L'écorce ainsi traitée, pressée et liée au moyen de rouleaux, peut être conservée une année sans rien perdre de ses qualités. On ne peut dire encore jusqu'à quel point cette nouvelle matière textile pourra remplacer les anciennes.

P. Carré.

BLANCHIMENT ÉLECTROLYTIQUE (Remarques sur les lessives de), par M. F. FOERSTER. (*Zeit. angew. Chem.*, 1909, p. 878).

L'auteur reproche à J. G. Beltzer [1] de ne pas avoir fait ressortir les avantages de l'appareil de la « Electrolytic Bleaching Co Ltd » sur les autres appareils connus, pour la préparation électrolytique des lessives destinées au blanchiment. Il trouve que ses calculs reposent sur des bases très optimistes et parfois même inexactes.

Parmi les différentes critiques qu'il adresse à M. J. G. Beltzer, M. R. Hasse [2] paraît aussi oublier les points acquis en ce qui concerne le calcul de la force nécessaire à la préparation électrolytique du chlore pour blanchiment (Engelhardt, Hypochlorite et blanchiment électrolytique ; E. Abel, même sujet au point de vue théorique).

Bien qu'il ait été montré [3] que la tension de décomposition d'une solution de sel marin qui n'est pas trop concentrée, est d'environ 2,2 volts, Hasse la calcule à partir de la chaleur de formation. Il se sert, il est vrai, de chiffres plus exacts que ceux de Beltzer, mais il commet la même faute. Hasse part de l'équation :

$$Na + Cl + aq = NaCl + aq + 96.400 \text{ cal.}$$

tandis que, pour le calcul de la tension de décomposition d'une solution de sel marin, on doit considérer le processus

$$2\ NaCl + 2\ H^2O \longrightarrow 2\ NaOH + H^2 + Cl^2$$

pour lequel la quantité de chaleur calculée suivant :

$$H^2 + Cl^2 + aq = 2HClaq + 76.800 \text{ cal.}$$
$$2\ HCl\ aq + 2\ NaOHaq = NaClaq + 27.400 \text{ cal.}$$

est de 106.000 cal.

Si l'on applique alors la règle de Thomson, on trouve pour la tension de décomposition cherchée une valeur de 2,3 volts environ. La valeur 4,2 volts, employée par Beltzer et par Hasse, est donc inexacte.

La quantité d'énergie théoriquement nécessaire pour l'obtention de 1 kilogramme de chlore correspond à 1,6 kw. heure, avec une tension de décomposition de 2,2 volts.

Avec les anciens appareils de Kellner [4] ou de Haas-Oettel, l'obtention de 1 kilogramme de Cl électrolytique exige 3,3 à 6 kw. heure [5]. La nécessité de cet excès d'énergie a été clairement expliquée (6). Le chiffre de 7 kw. heure indiqué par Beltzer n'est donc certainement pas le plus avantageux.

P. CARRÉ.

MATIÈRES COLORANTES SULFURÉES (Teintures au moyen des), par M. A. BENDLER (*Zeit. f. Farben Ind.*, 1909, [4] p. 56 et [5] p. 74).

L'auteur expose un certain nombre de méthodes proposées pour remédier aux difficultés que l'on rencontre dans la teinture du coton, de la demi-laine et de la laine, au moyen des noirs sulfurés.

Procédé de teinture avec noirs sulfurés, ne donnant pas de résultats variables, par suite d'une oxydation trop rapide durant la pression et le lavage (Brevet allemand 197.892, Bayer). — Le bain, préparé avec le colorant, le sulfure de sodium, la soude, le sel de Glauber et du savon, est additionné à 29° C. de 3 kilogrammes de carbonate d'ammonium pour 1.000 litres de bain. Les étoffes sont teintes en 1 heure, si la température ne dépasse pas 29° C.

Procédé pour le traitement ultérieur des colorants sulfurés par l'eau oxygénée et l'acétate d'ammonium, afin d'obtenir des tons plus clairs qu'avec les alcalis (Brevet français 314.570, Kalle). — 30 kilogrammes de coton teint en bleu immédiat C sont plongés dans un bain tiède renfermant 2 kilogrammes d'eau oxygénée et 0,70 kilogramme d'acétate d'ammonium à 18° Tw. par 400 l. de bain. Le bain est porté progressivement à l'ébullition et est maintenu à cette température pendant 1/4 d'heure.

Pour obtenir des nuances unies et solides après teinture en noirs sulfurés, le brevet allemand 175.077 recommande l'usage des colorants sur chrome. Ceux-ci peuvent être ajoutés directement au bain de bichromate chaud, ou appliqués séparément dans un bain renfermant 5 p. 100 de sulfure de sodium cristallisé, 5 p. 100 de soude et de sel de Glauber à 32° C. ; ensuite on lave et on traite par un bain à 2 p. 100 de bichromate, 2 p. 100 de sulfate de cuivre et 3 p. 100 d'acide acétique.

Outre les procédés de teinture des tissus demi-laine avec additions de sulfure d'ammonium, de glucose, de dextrine, d'acide phosphorique, d'acide lactique, etc., — le Brevet allemand 199.167 (M. L. et B.) revendique la teinture en nuances riches des tissus demi-laine au moyen des noirs sulfurés par addition de bisulfure de sodium au bain. Exemple : Le bain est préparé avec 3 kilogrammes de bleu thiogène B, 4,5 kilogrammes de sulfure de sodium, 4 kilogrammes de bisulfure de sodium et 90 kilogrammes de sel Glauber par 1000 l. de bain ; on teint 1 heure à 76° C°.

P. CARRÉ.

NOIR ANIMAL (Action décolorante des différentes sortes de), par M. E. KNECHT (*VIIe Congr. Int. Chim. Appliq.*, Londres, 1909).

L'auteur a déjà montré (*J. Soc. Chem. Ind.*, p. 949, 1907) que l'affinité du noir animal pour les colorants acides comme l'écarlate crist., diminue en même temps que sa teneur en azote. Il montre maintenant que l'affinité du noir animal pour les colorants basiques, comme le bleu de méthylène, ne change pas avec sa teneur en azote. D'autre part si on purifie le noir animal en le chauffant avec de la poudre d'aluminium ou de la poudre de zinc, puis en le traitant par les acides chlorhydrique et fluorhydrique, on constate que son affinité pour le bleu de méthylène est beaucoup diminuée. Ce traitement diminue également l'affinité pour l'écarlate crist. (sans doute par suite d'une perte d'azote), mais dans une proportion moindre que l'affinité pour le bleu de méthylène. L'opinion de Paterson, Glassner et Suida, suivant laquelle le noir animal doit son action décolorante à la présence de composés organiques stables au rouge est confirmée par l'auteur. Ce dernier examine en outre l'action décolorante de différentes formes de charbons, comme le charbon de noix de coco, le noir de fumée, le noir d'acétylène, le noir de naphtalène ; et il montre que leur pouvoir décolorant est d'autant plus faible que leur composition est plus voisine du carbone pur. Il est très probable que le carbone amorphe rigoureusement pur, malgré son grand état de division, ne possède aucune action décolorante sur les colorants acides ou basiques. L'absorption de l'iode, de ses solutions dans l'iodure de potassium par le noir animal, dépend, comme

1) *Zeit. f. angew. chem.*, 1909, cah. 1. *Rev. Gén. de Chim. pure et appliq.*, 1908, p. 220.

2) *Zeit. f. angew. Chem.*, 1909, cah. 12.

3) F. ŒTELL, *Chem. Ztg.*, 1894, p. 69 ; R. LORENZ, *Z. f. Electrochem.*, 1898, p. 247.

(4) *D. R. P.* 165.486.

(5) V. ENGELHARDT, *Z. f. Electrochem.*, 1909, p. 390 ; F. ŒTELL, *Ibid.*, 1900, p. 315.

(6) F. FŒRSTER, *Z. f. Electrochem.*, 1902, p. 10.

pour l'écarlate c'est.. de la quantité d'azote que renferme le charbon. L'absorption des matières colorantes par le noir animal ne peut pas être regardé comme un phénomène de teinture. Le fait que, dans des conditions semblables, le noir animal absorbe pour des séries homologues, des quantités de colorants qui sont proportionnelles à leur poids moléculaire, montre qu'il se produit une réaction chimique.

P. Carré.

NOIR ANIMAL (Décoloration des solutions de matière colorante par le, par M. **LEHNE.** (*Färber Ztg.*, t. XX, p. 78, 1909.)

Étude de l'action du noir animal sur des solutions à 0.02 de matière colorante dans 0,5 l. d'eau : et sur une solution de 0 gr. 2 de rhodamine B dans 100 centimètres cubes d'eau chaude. 100 centimètres cubes des solutions ainsi préparées ont été chauffés à 65° avec une quantité déterminée de noir animal. Dans la plupart des cas, une addition suffisante de noir décolore la solution en un temps très court. La quantité de noir nécessaire diffère avec la matière colorante. Ainsi, dans le cas de la benzopurpurine 4 B, il suffit de 10 grammes de noir, tandis que, dans le cas du vert brillant, la décoloration n'est pas complète avec 30 grammes de noir. La matière colorante absorbée par le noir ne peut être extraite par l'eau distillée bouillante : elle peut être retirée par ébullition avec l'eau très légèrement acide (3 gouttes d'acide chorhydrique pour 100 centimètres cubes d'eau), et par ébullition avec une solution de savon.

P. Carré.

SOCIETÉS INDUSTRIELLES

Comité de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 6 octobre* 1909.

Rectification au procès-verbal du 9 juillet 1909, n° 3.

3. *Brun de fuscamine. Son application.* — M. Henri Schmid décrit des procédés qu'il a établis pour la fabrication enlevage sur couleurs de fuscamine et pour l'application directe de cette base, qui, par oxydation, fournit des nuances d'un ton jaunâtre différant complètement du brun paramine caractérisé par un reflet rougeâtre.

La séance est ouverte à 6 heures.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Em Nœlting, G. Wyss, Baumann, M. Battegay, H. Schmid, Leon Bloch, Ch. Weiss, Edm. Bourcart, Fél. Weber, Henri Grosheintz, Aug. Thierry-Mieg, Jos. Dépierre, Ferd. Oswald ; total, 14 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté après les rectifications indiquées en tête du sommaire.

1. *Teinture. — Manuel de teinture du seizième siècle : « Plictho de larte de tentori. »* — M. Félix Driessen nous adresse, avec quelques photographies représentant des pages intéressantes de ce manuel, la lettre suivante :

Leyde, le 21 août 1909.

Au Comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse, Mulhouse (Alsace).

Messieurs et chers Collègues,

Il me semble qu'on ignore le fait qu'il existe deux éditions différentes d'un incunable de notre branche, intitulé :

Plictho de larte de tentori che insegna tenger pani telle bambasi et sede si per larthe magiore come per la comune.

J'avais en ma possession l'édition la plus ancienne de 1540 et fus bien surpris de découvrir, lors de mon récent voyage en Italie, qu'il existe une autre édition de l'an 1548.

Je possède maintenant les deux éditions, et la comparaison en est très intéressante à faire.

La feuille de titre en est exactement la même, ainsi que les deux vignettes, dans lesquelles le mordançage à froid et la teinture à chaud sont démontrés. On voit donc qu'on s'est servi des mêmes bois de gravure pour les deux éditions. La date se trouve, comme toujours dans ces incunables, à la fin de l'ouvrage.

L'édition de 1540 est due à Francesco Rampazetto, celle de 1548 à Agustino Bindoni.

Le contenu en est le même; mais il est assez curieux de constater que l'édition de 1540 est imprimée en caractères latins, tandis que celle de 1548 l'est en caractères gothiques.

J'ajoute, en grandeur naturelle, les photographies de ces quelques pages, qui intéresseront sans doute les membres de notre Société, et je vous prie, si possible, de les publier au Bulletin.

Agréez mes salutations respectueuses.

Félix Driessen.

Le comité émet le vœu que la Société industrielle donne satisfaction à la demande de M. Driessen.

2. *Réserve au sel d'étain sous teinture naphtol-dia50.* Pli cacheté n° 1041, du 1er août 1898. — M. Félix Binder additionne le sel d'étain de glucose pour faciliter le nettoyage du blanc. Il a constaté que les chlorures de Mg, Al et Ca, ainsi que la glycérine, agissent dans le même sens, mais à un degré moindre.

L'examen du pli est renvoyé à M. René Federmann.

3. *Crépage — bouillonné — sur soie au moyen des sulfocyonates ou du ZnCl.* Pli cacheté Frères Kœchlin n° 1063, du 12 novembre 1898. — MM. Romann et Grandmougin impriment le sulfocyanure ou le ZnCl sur tissu de soie et vaporisent. On peut incorporer à la couleur diverses matières colorantes.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. Battegay.

4. *Réserve au tungstate de soude sous couleurs vapeur, au chrome, au fer et à l'alumine.* — Pli cacheté n° 1030, du 25 avril 1898, de M. Albert Scheurer. — M. Battegay soumet au comité le rapport suivant :

Dans ce pli, l'auteur décrit la réserve sous couleurs à mordants au moyen du tungstate de soude que l'on peut associer éventuellement à la réserve sous noir d'aniline réalisée par ce même produit.

Je ne connais aucune antériorité à cette application et vous propose, en conséquence, la publication de ce travail dans notre Bulletin.

Le comité approuve les conclusions de M. Battegay.

5. *Rouge et rose d'alizarine sur tissu non préparé en corps gras.* — Schlieper *Bulletin de la Société industrielle*, 1903, p. 193), examine son application à l'étude des rouge et rose d'alizarine fixés sur tissu huilé et non huilé. Les conclusions qu'il tire de cette étude l'ont amené à essayer, dans l'application du rouge et du rose sur tissu non préparé, les acides ricinique, ricinélaïdique, dibromoricinique et sulforicinique, les produits de réaction du chlorure de chaux, de l'eau oxygénée et du persulfate d'ammonium sur l'acide ricinique comparativement avec le lizarol (*M. L. B.*).

Le comité vote l'impression de ce travail au Bulletin.

6. *Teinture.* — Le comité de chimie remercie M. L. Pelet-Jolivet de l'envoi de quatre brochures.

La séance est levée à 7 heures.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé pour la préparation d'un produit de condensation de la catéchine et de l'acide cachou-tannique [*Geigy*] (B. F. 401108, 7 juil. 1908-17 août 1909).

L'extrait de Gambier, dont on se sert pour charger la soie déjà traitée au phosphate de chaux, est un mélange de catéchine et d'acide cachou-tannique plus ou moins purs.

Il a été trouvé qu'en chauffant ce produit, 6 heures à 100° C., il charge beaucoup mieux la soie (de 20,9 p. 100 à 46,1 p. 100, soit une augmentation de 25,2 p. 100). Si au lieu, du Gambier du commerce, on prend un mélange de catéchine et d'acide cachou-tannique, le résultat est encore meilleur (69,3 p. 100 de charge au lieu de 46,1 p. 100). Enfin, en chauffant ce dernier mélange, 2 heures à 110-115° C., on arrive à une charge de 95 p. 100.

Procédé pour émulsionner et saponifier les corps gras pour les rendre aptes à des applications, telles que l'ensimage, la fabrication de certains savons et plus particulièrement le décreusage des matières textiles [*E. Lasbordes*] (B. F. 400792, 8 fév.-7 août 1909).

On chauffe, à 60° C., en remuant, la matière grasse (suif, coprah, illipé, etc.) avec 10 p. 100 de mucilage de graines oléagineuses (lin) ou de lichen, gomme, etc., ou de la gélatine (3 p. 100), ou une décoction de bois de Panama, etc.

Procédé de fabrication de l'acide lactique concentré [*C. H. Boehringer*] (B. F. 401395, 29 mars-27 août 1909).

Les solutions concentrées de lactate de chaux sont additionnées d'acide lactique concentré avant leur décomposition par un acide contenant lui-même de l'acide lactique concentré. On peut ainsi concentrer le lactate jusqu'à siccité, avant de le décomposer.

Procédé pour la préparation d'une cellulose soluble [*P. Marino*] B. F. 401527, du 2 avril-1er sept. 1909).

On traite la pyroxyline par une solution éthéro-alcoolique de chlorure de manganèse, sulfate ferreux et sulfate d'éthyle sodique. On ajoute alors au mélange, une solution saturée de phosphate ammoniaco-magnésien, dans l'acide phosphorique, et chauffe douze heures à 25° C. On précipite par l'eau et filtre à froid. La cellulose recueillie est ininflammable et soluble dans l'acétone, l'alcool-éther, etc.

Fabrication de nitrobenzène [*Saccharin fab. A. G. v. Fahlberg & Cie*] (B. F. 401679, 5 avril-8 sept. 1909).

On traite le benzène par un nitrate et de l'acide sulfurique, en produisant aussi rapidement et à une température aussi basse que possible une couche de bisulfate fondu ou dissous, qui permet la nitration régulière du benzène.

MINÉRAUX. — **Produit décolorant composé d'hydrosulfite de soude solide anhydre et de poudre de zinc** [*Badische*] (B. F. 401000, 5 mars-13 août 1909).

On mélange intimement 100 kilogrammes hydrosulfite de soude solide anhydre à 90 p. 100, avec 10 kilogrammes de poudre de zinc.

MATIÈRES COLORANTES

AZOÏQUES. — **Procédé pour la production de colorants chromatables** [*Cassella*] (B. F. 401548, 29 juillet 1908-1er sept. 1909.)

En chauffant à l'ébullition une solution acide du colorant azoïque : 1 naphtol-4-sulfo + α-naphtol avec du nitroso-β-naphtol en suspension dans l'eau, il se forme un nouveau colorant teignant la laine en violet rougeâtre, passant au noir-vert intense par l'action du bichromate de potasse.

Procédé de fabrication de nouveaux colorants [*Meister*]-(1re add. 10651, du 11 février-25 août 1909, au B. F. 400590.)

Emploi des nitro-arylacidyles du 2. 5. 7 aminonaphtol sulfo. Exemple : le diazo de la *p*.-nitrobenzoyl *p*.-phénylènediamine est combiné au *m*.-nitrobenzoyl 2. 5. 7. aminonaphtol sulfo et on réduit par le sulfure de sodium. Le colorant teint directement le coton en rouge, diazotable sur la fibre.

2e add. 10652, du 11 février-25 août 1909.

Emploi des diamines nitrobenzoylées.

Ex. *p*-nitrobenzoyl. *p*-phénylènediamine sulfonique + *p*-nitrobenzoyl. 2.5.7. aminonaphtol sulfonique. Le colorant formé est réduit par le sulfure de sodium ; il teint directement le coton en rouge bleu diazotable sur la fibre.

Procédé de production de nouveaux colorants mono-azoïques [*Act. Gesell. für Aniline Fabrik*] (B. F. 401006, 15 mars-17 août 1909).

Action des diazoïques sur les 3 amino 4 et 2 crésol.

Ex. *p*-nitranilinine + 3 amino-4-crésol et *p*-chloraniline sulfo + 3 amino-4-crésol. Le colorant teint la laine en brun, passant au rouge brun par chromatage.

Procédé de production d'un colorant mono-azoïque pour la laine avec un mordant de chrome [*Act. Gessell. für Anilinefab.*] (B. F. 401092, 22 mars-18 août 1909.)

Le colorant, o-chlore-*p*-nitroaniline et salicylique, teint la laine, sur mordant de chrome, en rouge brique solide.

ANTHRACÈNE. — **Procédé de préparation de matières colorantes de la série de l'anthracène** [*Meister*] (B. F. 401306, 17 juillet 1908-26 août 1909).

On condense les leucoquinizarines ou les leuco-amino-oxyanthraquinones avec l'ammoniaque ou des

monoalcoylamines, et à sulfoner les diamino-anthraquinones 1.4 substitués ou non.

Les colorants obtenus vont du violet au bleu.

INDIGO. — **Production d'indigos halogénés et de produits intermédiaires servant à leur fabrication** [*Badische*] (B. F. 401506, du 1er avril-1er sept. 1909).

Les phénylglycine halogénés, par l'action des alcalis, perdent de l'halogène et ne peuvent être convertis en indoxyle et en indigo halogéné par ce procédé. Il en est de même pour la phénylglycine-carboxylique halogénée, mais avec les éthers neutres ou acides de ces corps, par le sodium ou son alcoolat, on arrive à obtenir des indigos halogénés.

STILBÈNE. — **Procédé pour la fabrication d'un colorant jaune** [*C. Cassella*] (B. F. 401379, 21 juillet 1908-27 août 1909).

Le dinitrostilbène sulfonique, chauffé 2 à 3 heures à 60-80° C. avec 35 litres d'eau, 50 kilog. formaldéhyde à 30 p. 100 et 60 kilog. soude caustique à 40° B., fournit un colorant teignant directement le coton en jaune.

FIBRES TEXTILES

SOIE ARTIFICIELLE. — **Procédé de récupération des dissolvants de la nitrocellulose** [*Fab. de soie artificielle de Tubize*] (B. F. 401262, 15 juillet 1908-24 août 1909).

On fait absorber les vapeurs d'alcool et d'éther par de l'acide sulfurique à 62° B maintenu au-dessous de 20° C., cet acide circulant dans une tour en sens inverse des vapeurs à récupérer.

Perfectionnements à la fabrication de la soie artificielle et principalement à celle de la soie artificielle au collodion acétonique [*C. Cordonnier-Wibaux*] (B. F. 401343, 20 juillet 1908-26 août 1909).

Emploi de la chaleur, pour solidifier les soies artificielles, sur des métiers analogues aux métiers à gazer le coton.

Procédé de fabrication de dissolutions stables pour l'obtention de fils artificiels [*P. Friedrich* (1re add. 10723, du 23 mars-10 septembre 1909, au B. F. 400321).

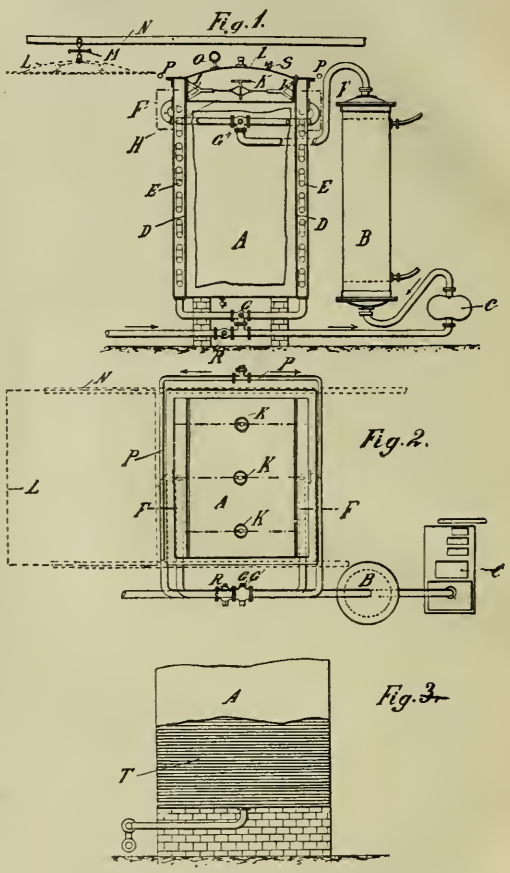
Emploi des écorces de riz provenant du décorticage des grains de riz, qui, après cuisson et blanchiment, sont dissoutes dans l'oxyde de cuivre ammoniacal.

BLANCHIMENT

Cuve à débouillir au large sous pression à circulation latérale pour tous tissus [*Ste A. de Saint-Julien*] (B. F. 401690, du 6 avril-8 sept. 1909).

La cuve A présente deux cloisons longitudinales D, rapprochées des parois, lesquelles sont perforées sur la partie correspondant à la hauteur normale du tissu à lessiver T. Dans les compartiments ou intervalles latéraux sont disposés des serpentins E, dans le but de permettre un chauffage rapide de la solution, tout en évitant les inconvénients de l'emploi de la vapeur directe. Deux tubes de niveau FF permettent de contrôler la circulation, en maintenant la hauteur du liquide du côté du refoulement de la pompe à un niveau constant correspondant à la bonne marche de l'appareil.

L'aspiration et le refoulement de la pompe C se font par l'intermédiaire de robinets à deux voies GG¹ permettant de changer le sens de la circulation.



Cuve à débouillir.
Fig. 1, élévation-coupe ; fig. 2, plan, le couvercle enlevé; Fig. 3, coupe.

Le compartiment central de la cuve A renferme le tissu à lessiver ; sa largeur (écartement entre les cloisons perforées D) est légèrement supérieure à la laize du tissu le plus large que l'on ait à débouillir, pouvant, par conséquent, servir pour les tissus moins larges. La longueur de la cuve, 2 mètres environ, est déterminée par l'appareil étaleur employé.

Une plaque H, posée à la partie supérieure du tissu, permet d'en maintenir le tassement et d'empêcher son déplacement dans le sens vertical.

Une étanchéité suffisante est obtenue par les deux plaques I, qui sont appuyées énergiquement sur la pla-

que perforée par l'intermédiaire d'un mécanisme de serrage K, à parallélogramme articulé. Ces plaques I font joint à leur partie inférieure sur un bord dressé et rapporté de la plaque H.

Le couvercle L, serré, par des boulons à charnière, est indépendant et enlevé par une vis tendeur M et un chariot roulant sur un chemin à rails N disposé à chaque extrémité de la cuve. Pendant le remplissage de la cuve, un tuyautage arroseur spécial P, relié à un réservoir *ad hoc* permet l'imprégnation du tissu au fur et à mesure de son entrée dans la cuve. L'aspiration de la pompe au réservoir à lessive se fait en ouvrant le robinet pour la mise en marche de l'appareil.

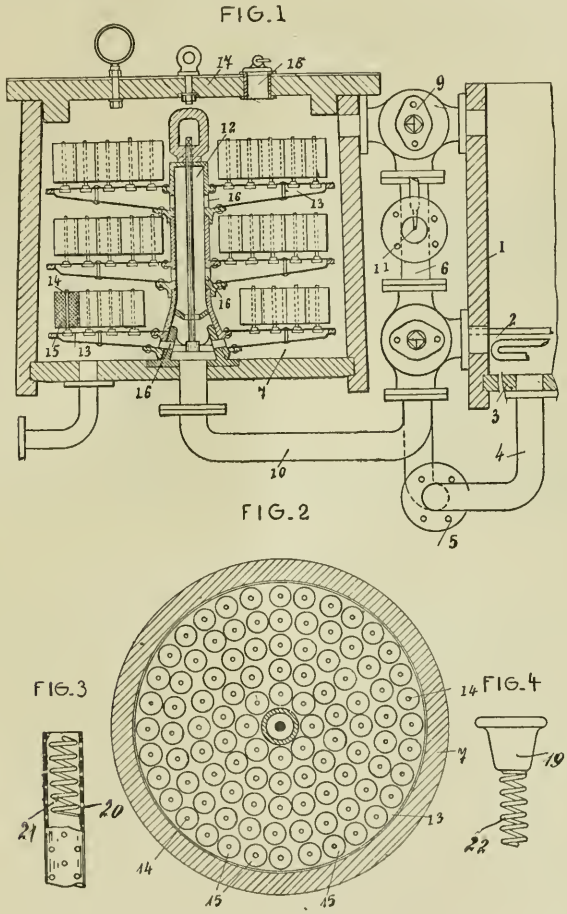
L'opération du débouillissage, avec ce système, dure, comme à l'ordinaire, 12 à 18 heures.

TEINTURE. — **Procédé pour la production de teintes solides avec des colorants sulfurés dans des appareils en fer** [*Cassella*] (B. F. 401589, 30 juillet 1908-3 septembre 1909.)

Les sels de nickel peuvent être employés dans les appareils en fer, ce qui ne peut avoir lieu avec les sels de cuivre usités ordinairement, après teinture, pour rendre plus solides les colorants soufrés.

Appareil de teinture pour traits de laine peignée en écheveaux et en bobines de toutes espèces [*H. Maly*] (B. F. 401290, 27 mai-24 août 1909.)

Les écheveaux ou les bobines à teindre sont montés



Appareil de teinture. Coupe verticale et plan.

sur les douilles 14 et la cuve 7 est fermée. On emplit les cuves 1 et 7 du bain de teinture. Au moyen de la pompe 5, on refoule ensuite le bain de teinture de la cuve 1 par le conduit de refoulement et un des deux robinets à trois directions, dans ce cas, par le robinet 9, dans la cuve 7, de manière que ce bain traverse uniformément toutes les bobines 15, de l'extérieur vers l'intérieur, et retourne, par le robinet 8, dans la cuve 1,

qu'après un temps déterminé, il quitte à nouveau, mais en sens inverse, par le robinet 8, le conduit 10, le conduit vertical 12, les cheminées perforées 14, les bobines 15 et le robinet à trois directions 9, pour revenir à la cuve 1 susdite. Le renversement du sens de déplacement du bain se fait chaque fois suivant les besoins.

On réalise ainsi, à chacune des bobines, l'adduction de la quantité voulue de teinture et ce d'une manière uniforme, exactement dans le même temps, avec une composition parfaitement homogène et d'une température partout égale.

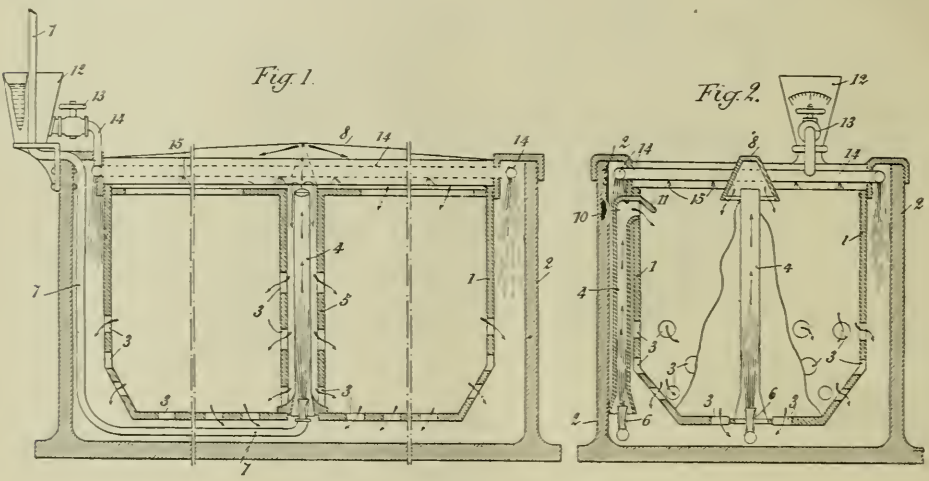
Système d'appareil à teindre les tissus au large [A. *Duvergier et A. Henrion*] (1re addition 10626, du 19 mars-14 août 1909, au B. F. 392693.)

La barque double interne 1 a des dimensions légèrement moindres que la cuve externe 2 de même forme, de façon à y pénétrer aisément ; cette barque 1 est fixée aux parois et au fond de la cuve 2 par des équerres et des boulons, par exemple ; son fond est perforé et ses parois verticales sont percées de trous 3 jusqu'à mi-hauteur.

Pour produire l'aspiration et la circulation du bain colorant, on dispose, suivant la grandeur de la barque, un ou plusieurs tuyaux 4 au milieu de la largeur de la barque, dans une ou des cheminées perforées 5, et sur l'un ou l'autre de ses côtés.

A la partie inférieure de chaque tuyau 4, est disposé un jet ou éjecteur 6 en relation, par une canalisation 7, avec une source de vapeur ; ce jet puissant produit l'aspiration du bain en même temps que son échauffement par son contact direct avec la vapeur qui l'entraîne, tout en évitant que la vapeur soit projetée directement sur les textiles.

Au-dessus des tuyaux 4, disposés dans la ou les cheminées centrales 5, est placé un chapeau métallique 8 présentant des parois latérales inclinées, celles-ci débordent latéralement aux cheminées 5 vers l'intérieur de la barque 1 ; ce chapeau se prolonge dans toute la longueur de la barque 1, de façon à déverser sur tous les points et des deux côtés à la fois le bain qui est aspiré par les éjecteurs 6, chassé au sommet des tuyaux 4 et se répand également autour des tuyaux 4 dans les cheminées 5 et entre les parois de la cuve 2 et de la barque 1.



Appareil à teindre les tissus au large.
Fig. 1. coupe longitudinale; fig. 2. coupe transversale.

L'appareil distributeur du colorant, installé ici sur la cuve 2, est formé d'un réservoir 12, dans lequel on place les colorants, les mordants, etc., ce réservoir est pourvu d'un ou plusieurs tamis, il peut au besoin être chauffé ; il est muni d'un robinet gradué 13, par lequel les colorants peuvent s'écouler avec plus ou moins de rapidité dans des tubes de distribution 14 cheminant intérieurement le long des quatre côtés de l'enveloppe 2 ; ces tubes sont percés de trous 15 de distance en distance, pour répartir le colorant dans toutes les parties de la cuve 2.

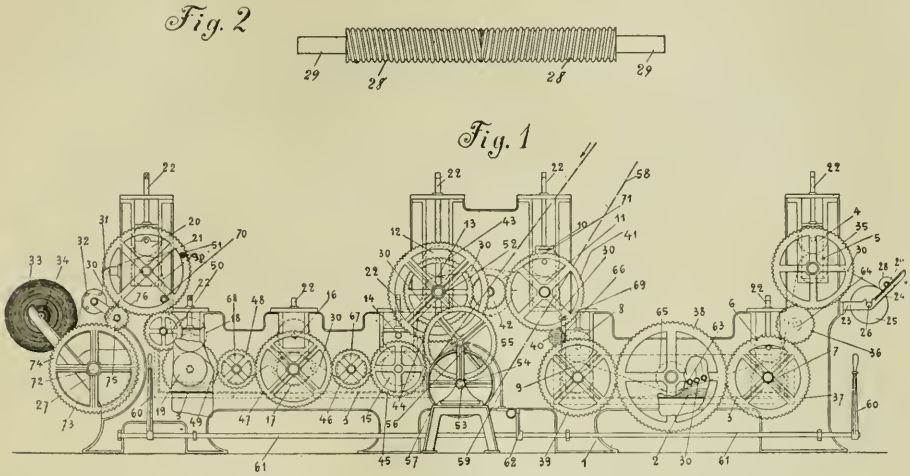
La barque, au lieu d'être double, peut être simple, c'est-à-dire sans cheminées centrales 5.

APPRÊTS. — **Machines pour le mercerisage de pièces de tissu soumises à une tension** [*P. Hahn*] (B. F. 401004, du 12 mars-17 août 1909).

Le tissu 30 se déroulant du cylindre 25 monté en 26 est d'abord amené, avant de passer par la première paire de cylindres 4, 5, de préférence à un ensoupleau rotatif 28 muni de spires à pas à gauche et à pas à droite et montré à part dans la figure 2 ; cet ensoupleau est monté par ses tourillons 29 dans des bras-supports 23, 24 de la machine 1. Les spires à pas à gauche et pas à droite, qui, naturellement, ne doivent pas être à arêtes vives, élargissent uniformément le tissu du milieu vers les côtés ou bords, par conséquent l'étendent et empêchent la formation de plis ou fronces, ainsi que la pression irrégulière des cylindres.

Dans la première paire de cylindres 4, 5, qui est réglable par une vis de presse 22 et doit être serrée conformément à l'épaisseur du tissu, il est exercé sur le tissu une pression énergique suffisante pour en provoquer encore, en quelque sorte, une extension dans le sens de la largeur ; par conséquent, le tissu entre sous tension et complètement étendu dans la seconde paire

de cylindres 6, 7 tournant un peu plus vite que 4, 5 et déjà disposée au-dessus du récipient à lessive 3. Le tissu est imprégné de lessive 2, en arrière de la paire de cylindres 6, 7 par les buses ou lances 63, après quoi il parcourt successivement les paires de cylindres disposées à de faibles écartements l'une de l'autre 8-9, 10-11, 12 13, 14-15, 16-17, 18-19 et 20-21, avant de s'enrouler en franchissant 31, 32 sur l'axe 33 monté dans les bras 27 et 34. Toutes ces paires de cylindres 4 à 21 qui, comme la première 4-5, sont munies de vis de presse réglables 22, agissent avec une forte pression l'une sur l'autre ou sur le tissu passant entre les cylindres; par conséquent, ces paires de cylindres empêchent ainsi la lessive de pouvoir provoquer une contraction considérable du tissu, les intervalles auxquels ils se suivent et par suite les laps de temps s'écoulant entre la



Machine à merceriser.

sortie éventuelle du tissu de l'une des paires de cylindres jusqu'à la réintroduction de ce dernier dans la paire suivante étant tous très courts. Le tissu est fortement mouillé en 69 avant de franchir la quatrième paire de cylindres 10, 11 et plus loin, en 70, au-dessus du bassin 3ᵃ.

Appareil pour la teinture des matières filamenteuses (*L. Mascelli* 12ᵉ add. 10479, du 5 mai 1908-12 juil. 1909 au B. F. 384798).

L'appareil simplifié faisant l'objet du premier perfectionnement se compose d'une cuve de traitement A et d'un réservoir B contenant le bain de teinture. Le fond du réservoir B est relié à la cuve A par un tuyau C muni d'un robinet C', servant à faire passer le liquide du réservoir dans la cuve. Le retour du bain de teinture dans le réservoir B se fait par un tuyau D muni d'un robinet de communication D' et d'un robinet de vidange G. Ce tuyau est monté d'une part sur le fond de la cuve A et d'autre part vient déboucher au-dessus du réservoir B, lequel est muni d'un barboteur E relié à une conduite de vapeur permettant de réchauffer le bain de teinture ou autre lors de son passage dans ledit réservoir. Comme dans l'appareil ayant fait l'objet du brevet principal, la cuve A reçoit un conduit de vapeur muni d'un robinet F, ou un tuyau d'admission d'air comprimé F', une tubulure H en communication avec l'air extérieur, un manomètre I et une soupape de sûreté J. Latéralement est placée une conduite d'arrivée munie d'un robinet K pour le lavage ou le rinçage des matières à traiter.

Lorsque cette matière se présente sous forme d'écheveaux ou de bourre, elle est placée entre les deux plateaux perforés L, L', comme indiqué fig. 1. Ces plateaux peuvent être rapprochés ou éloignés au moyen d'un volant de manœuvre M commandant un écrou N monté sur le plateau L.

Si l'on doit traiter des pièces d'étoffe, le fond L' est supprimé, et on dispose lesdites pièces dans la cuve A de la façon montrée fig. 3 et 4 du dessin annexé au brevet principal.

Le fonctionnement de cet appareil est le suivant :

La matière à teindre étant placée dans la cuve A, on ferme le couvercle de la cuve A et on ouvre les robinets D', F et H, de façon à chasser l'air contenu dans les cuves.

Au moment où la vapeur commence à sortir par l'extrémité du tube D qui se trouve au-dessus du bain, on ferme le robinet de vapeur F, puis on ouvre le robinet C', qui permet au bain de s'écouler du réservoir B dans la cuve A, en passant par le tuyau C. Lorsque la cuve A est suffisamment pleine, on ferme le robinet C', et on laisse agir le bain sur la matière à traiter selon les besoins.

La teinture s'opérant par le passage alternatif du bain du réservoir B dans la cuve A, il est nécessaire de faire remonter le bain de ladite cuve A dans le réservoir B en le faisant passer à travers la matière. Pour cela, on ouvre les robinets F et D', et on ferme le robinet H. La vapeur ou l'air comprimé arrivant sous pression oblige le bain à passer à travers les plateaux L, L', et le refoule par le tuyau D dans le réservoir B. On recommence l'opération jusqu'à ce que la teinture soit terminée.

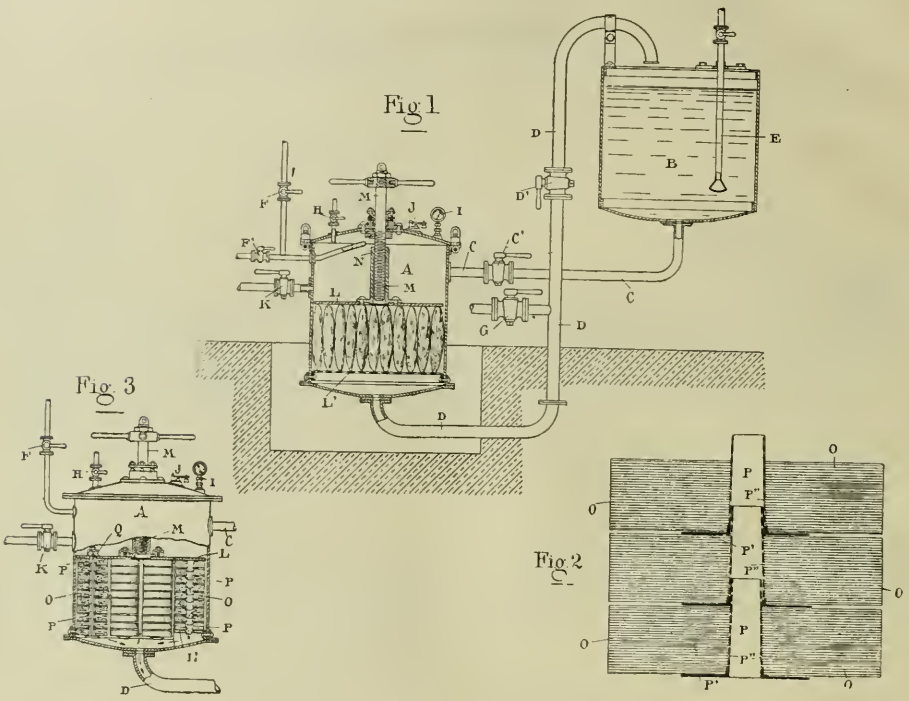
Le rinçage ou le lavage s'effectue en ouvrant le robi-

net K d'arrivée d'eau, et la vidange s'opère par le robinet G.

Cet appareil peut servir non seulement pour la teinture proprement dite, mais encore pour toutes les opérations s'y rapportant, telles que mordançage, fixage des mordants, lavage, savonnage, rinçage, charge des soies, fixage des charges, etc.

Le second perfectionnement, objet de la présente addition, consiste à monter chaque bobine O sur un bobineau P, placé à sa partie centrale. Ce bobineau se compose d'une pièce tronconique creuse P, munie à sa partie inférieure d'une collerette P', et percée sur sa hauteur de petits trous P''. Leur forme tronconique permet de les emboîter les uns dans les autres, comme montré fig. 2, et de former ainsi des colonnes de bobines de hauteur variable, d'un montage et d'un démontage très rapides.

Ces colonnes peuvent être fixées dans la cuve A au-



Appareil à teindre.
Fig. 1, coupe transversale; fig. 2, coupe d'une colonne de bobines; fig. 3, coupe d'une cuve avec colonne de bobineaux formés de différentes bobines.

dessous du plateau L, soit par des tirants Q, soit par simple pression entre les deux fonds L et L', comme indiqué sur la partie droite de la fig. 3.

Ces bobineaux forment ainsi une colonne perforée qui est traversée par les bains, qui pénètrent par les ouvertures P'' à travers les bobines.

Troisième add. 10504 du 20 février-23 juillet 1909.

On a conservé, pour désigner les organes représentés, les lettres de référence désignant les mêmes organes dans le mémoire ci-dessus de la première addition.

La cuve intermédiaire A communique d'une part avec le fond de la cuve à teindre C par un tuyau E, le long duquel est disposé un robinet E', et d'autre part avec le fond du réservoir D par un tuyau E^2 fermé par un robinet E^1. Un branchement E^3, pris sur le tuyau E^2, arrive au-dessus du réservoir D et porte une vanne E^4.

La cuve intermédiaire A est munie des mêmes accessoires que précédemment : un barboteur de vapeur A', un tuyau à deux branchements fermés par des robinets Q, Q' pour régler l'arrivée de la vapeur ou de l'eau, un tuyau d'échappement d'air N avec robinet O et jaugeur N', et enfin une soupape de sûreté K et un manomètre M.

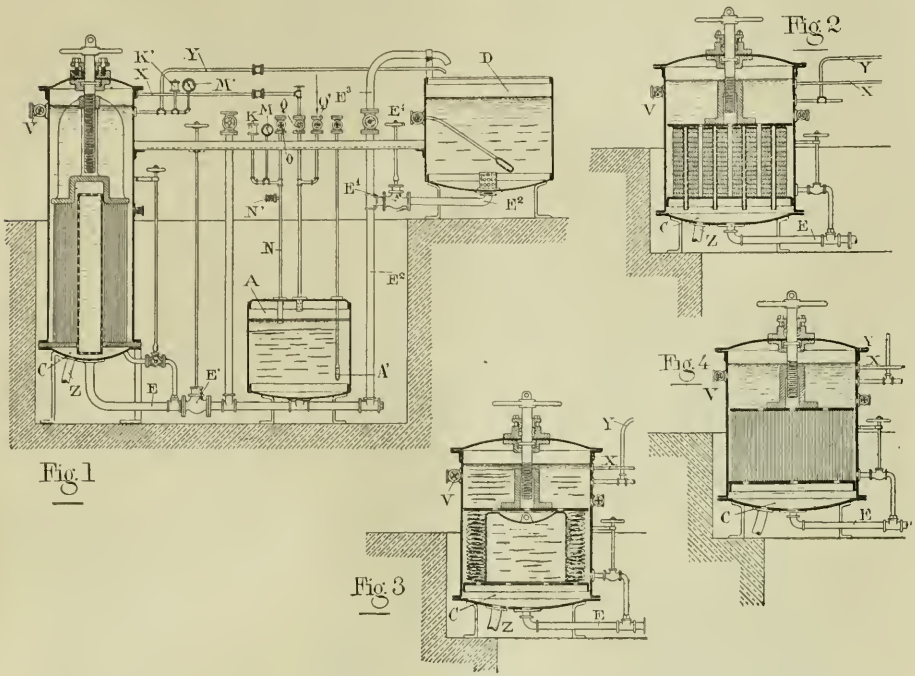
La cuve à teindre C est également munie d'un tuyau d'arrivée de vapeur X, ainsi que d'un tuyau d'échappement d'air Y, avec soupape de sûreté K' et manomètre M'.

Pour le fonctionnement, on ouvre le robinet E^1 afin de permettre au bain contenu en D de descendre dans la cuve A. Lorsque la quantité écoulée est jugée suffisante, on ferme le robinet E^1 et on ouvre E', en même temps qu'on envoie une pression de vapeur ou d'air comprimé dans la cuve A par le robinet Q. La pression fait monter le bain dans la cuve à teindre C et l'oblige à traverser la matière à teindre, soit en pièce comme

représenté fig. 1, soit en bobines enfilées sur des tiges creuses (fig. 2), ou bien en cannettes montées sur des tubes perforés (fig. 3), soit même en flottes (fig. 4). Lorsque le bain a rempli la cuve C, on coupe la pression en A et l'on établit dans la cuve C au moyen d'un tuyau X.

Le bain descend alors dans le réservoir A, en traversant de nouveau la matière à teindre. On continue cette opération jusqu'à teinture complète, après quoi le bain est renvoyé dans le réservoir D par les tuyaux E^2 et E^3 sous l'effet de la pression s'exerçant en A.

Le rinçage s'effectue d'une façon identique, l'eau



Appareil à teindre.
Fig. 1, schéma du dispositif; fig. 2, cuve aux bobines; fig. 3, cuve aux canettes; fig. 4, cuve aux bobineaux.

arrivant par le robinet V dans la cuve C, étant expulsée après usage par un tuyau de purge Z placé sous la cuve de teinture C.

Appareil à circulation de liquide par le vide et la pression atmosphérique pour le traitement, dans leurs différentes phases de travail, de matières textiles quelconques (*L. Mascelli* (B. F. 399895, 7 mai 1908-9 juillet 1909).

Cet appareil se compose essentiellement d'une cuve de traitement A, d'une cuve intermédiaire fermée B, d'un réservoir de vide C, d'un certain nombre de réservoirs D renfermant les différents bains nécessaires au traitement des matières textiles, et d'une conduite de distribution E munie de robinets F et G.

La cuve intermédiaire B est reliée au réservoir de vide C par un tuyau H, muni d'un robinet de communication H' et d'un robinet I pour l'introduction de l'air dans la cuve intermédiaire B. Cette dernière est reliée à la conduite de distribution E par un canal B'.

Le vide est produit dans le réservoir C, soit par une pompe à vide reliée à la tubulure J, soit par une condensation de vapeur. La vapeur arrive par un tuyau K et l'eau par une tubulure K'. Un robinet L, monté à la partie inférieure du réservoir, sert à l'évacuation des eaux de condensation de la vapeur.

L'extrémité de la conduite de distribution E arrive au-dessus de la cuve de traitement A, pour permettre l'écoulement des bains de la cuve intermédiaire B dans la cuve A. Des conduites M, N, munies de robinets M', N', permettent aux différents bains de monter dans la conduite E lors de l'aspiration produite par le vide fait dans la cuve B.

Enfin, le fond de la cuve de traitement A est relié à la conduite E par un tuyau O muni d'un robinet O'.

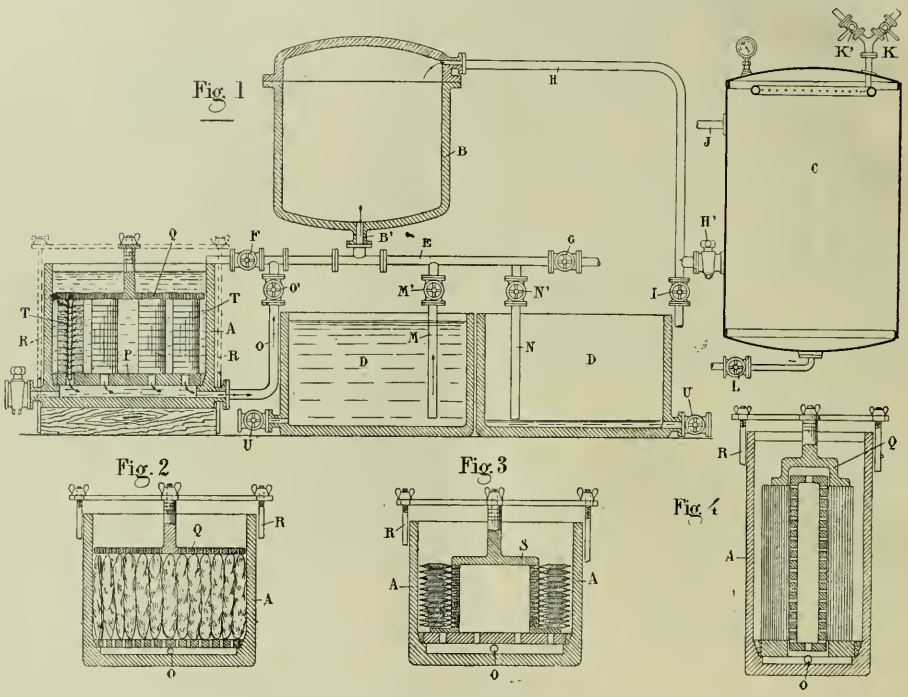
Les cuves de traitement A sont munies d'un double fond perforé P, sur lequel sont placées les différentes matières à traiter. Lorsque celles-ci se présentent sous forme de bourre et de flottes (fig. 2), elles sont placées entre le fond perforé P et un plateau mobile perforé Q retenu par des tirants R fixés au socle sur lequel est placée la cuve. Lorsque la matière se présente sous forme de bobinettes (fig. 3), celles-ci sont disposées radialement sur un tambour perforé S placé sur le fond P et immobilisé par les tirants R. Lorsqu'elle se présente sous forme de pièces d'étoffes, on dispose ces

dernières de la façon représentée fig. 4. Enfin, lorsque la matière à traiter se présente sous forme de bobines (fig. 1), on monte les bobineaux les uns sur les autres, et on en forme des colonnes T, que l'on serre entre le fond P et le plateau Q au moyen de tirants R.

L'aspiration des bains se produisant au fond de la cuve A, les bains sont ainsi obligés de traverser complètement la matière à traiter pour remonter dans la cuve intermédiaire B.

Le fonctionnement de cet appareil a lieu de la façon suivante : le vide ayant été fait dans le réservoir de vide C et dans la cuve intermédiaire B, soit par une pompe à vide ou une condensation de vapeur, on ouvre l'un des robinets M', N' correspondant au réservoir contenant le bain à employer. Sous l'aspiration du vide produit dans la cuve intermédiaire B, le bain monte dans la conduite E, puis pénètre dans la cuve B, en passant par le canal B'.

Lorsque l'ascension du bain est terminée, on ferme l'un des robinets M', N', ouvert précédemment, et l'on



Appareil à teindre.
Fig. 1, élévation ; fig. 2; cuve avec textile en bourre; fig. 3, cuve avec textile en écheveaux ; fig. 4, cuve avec textile en pièces.

écoule le bain de la cuve intermédiaire B dans la cuve de traitement A, en ouvrant le robinet F et le robinet d'air I.

Lorsqu'on veut remonter le bain de la cuve A dans la cuve B en lui faisant traverser les matières à traiter, on refait le vide dans la cuve intermédiaire B, on ferme le robinet F et on ouvre le robinet O'. Le bain est alors appelé, sous l'aspiration du vide, dans la cuve B et passe, après avoir traversé la matière à teindre et le fond P, par le canal O, la conduite E et la tubulure B'. On peut recommencer l'opération en fermant le robinet O' et en ouvrant les robinets F et I, ou bien renvoyer le bain dans l'un des réservoirs D en fermant le robinet O' et en ouvrant l'un des robinets M', N'.

Les lavages se font d'une façon analogue : l'eau étant amenée dans la cuve A, elle est aspirée dans la cuve B, puis déversée par le robinet G et un tuyau *ad hoc* dans les caniveaux d'évacuation des eaux. Enfin, la vidange des cuves s'opère par des robinets U.

Procédé de fabrication du genre « noir et rouge » [*Meister*] (B. F. 400698, 17 juin 1908-4 août 1909).

Dans l'impression sur calicot, le genre « noir et rouge », qui autrefois fut fabriqué à l'aide du noir d'aniline ou de la benzopurpurine, mais qui maintenant est principalement produit à l'aide du noir d'aniline ou du noir de diphényle et le rouge de paranitraniline, est de la plus grande importance.

D'après le procédé ordinaire, on imprime d'abord le noir d'aniline ou de diphényle sur la marchandise blanchie, on développe le noir en suspendant dans la chambre d'oxydation ou en vaporisant pendant peu de temps dans la machine « Mather Platt », alors on fait passer par une solution de bichromate de potasse, de soude ou de silicate de potasse, on lave, savonne, sèche et naphtole, on sèche dans le « hotflue », puis on développe le rouge dans le diazonitraniline, lave et savonne de nouveau et sèche.

Un autre mode de travailler consistait à teindre les tissus d'abord avec le rouge de paranitraniline et à imprimer ensuite le noir d'aniline ou le noir de diphényle; mais on obtient ainsi des nuances de noir moins belles.

Les essais faits pour simplifier ces procédés compliqués, en imprimant un colorant de noir approprié, soit le noir d'aniline, soit le noir de diphényle applicable à l'impression au naphtol, directement sur le tisssu préparé au naphtol, et en teignant ensuite avec de la paranitraniline n'ont pas réussi. En effet, on n'a pas pu obtenir du noir au moyen de l'aniline, et à part cela, il y avait toujours des bords clairs, tant en employant le noir d'aniline qu'en employant le noir de diphényle.

Le nouveau procédé, qui évite ces inconvénients tout en évitant plusieurs opérations, est basé sur l'oxydabilité plus facile des dérivés de la diphénylamine qui, d'après le brevet français n° 313035 du 27 juillet, sont employés pour des impressions en noir ne virant pas au vert par exemple de la phényl-*p*-phénylènediamine se trouvant dans le commerce sous le nom de « noir de diphényle » ou de la *p*-diaminodiphénylamine, etc.

Le procédé consiste à imprimer des dérivés de la diphènylamine tels quels ou en combinaison avec de l'aniline ou avec de la *p*-phénylènediamine sur le tissu préparé au β-naphtol, à développer le noir en vaporisant pendant peu de temps et à teindre directement dans une solution de *p*-nitraniline diazotée. Par un vaporisage prolongé du tissu traité au naphtol, le rouge perd de sa vivacité.

D'après le nouveau procédé le genre « noir et rouge » est obtenu d'une manière beaucoup plus simple et moins coûteuse que jusqu'ici, vu que l'on évite un certain nombre d'opérations. Le noir devient pur, plein et vif, parce qu'il réserve le rouge, tandis que d'après les procédés connus le rouge était teint en dessous ou pardessus du noir. Ainsi on évite aussi complètement les bords clairs autour des impressions en noir, comme il a été mentionné ci-dessus.

Exemple :

25 grammes	de naphtol R.	
25	—	de soude caustique 40° B.
20	—	de savon para PN
3	—	de tartre émétique.
5	—	de glycérine.
1 litre		

Colorant d'impression noir :

650 grammes	d'adragante (60 dans un litre).	
16	—	de *p*-amidoniphénylamine.
15	—	d'huile d'aniline.
5	—	de *p*-phényldiamine.
40	—	d'acide acétique 6° B.
57	—	de sel d'aniline.
20	—	de chlorure d'alumine 30° B.
30	—	de chlorate de soude.
70	—	d'eau.
20	—	de pâte de sulfure de cuivre.
65	—	d'eau.
15	—	de vanadate d'ammoniaque 1 : 1.000.
1 kilogr.		

Le tissu est préparé au naphtol, imprimé avec le colorant d'impression noir, vaporisé pendant environ une minute dans le « Mather Platt », développé directement en 14 g. de diazonitrobenzène par litre, lavé et savonné.

Procédé pour la fabrication de nouvelles combinaisons organiques d'aldéhydes et de cétones [*Meister*] (B. F. 400738, 18 juin 1908-6 août 1909).

Certains acides gras non saturés, à poids moléculaire élevé, traités par des aldéhydes ou des cétones, donnent des combinaisons solubles dans les alcalis et se composent, par la chaleur, comme les acides gras libres. Cette propriété a conduit à un nouveau procédé de grande valeur dans l'impression à l'alizarine. Certains colorants d'alizarine, par exemple le rouge d'alizarine, le rose d'alizarine et l'orange d'alizarine, ne pouvaient jusqu'ici servir à l'impression qu'en les imprimant sur le tissu traité préalablement à l'huile de rouge turc. Ce traitement préalable entraîne à des frais considérables et donne un travail additionnel à l'imprimeur, de sorte qu'on a déjà essayé par un certain nombre de propositions de simplifier ce procédé. Ainsi, on a essayé d'ajouter l'huile de rouge turc aux colorants à imprimer ; mais on a trouvé que cela ne pouvait pas être fait dans la pratique, vu que dans ce cas la formation de la laque se produisait déjà dans le colorant à imprimer et par conséquent on obtenait des impressions de nuances faibles et peu solides. Par l'addition d'acides libres, la formation de la laque dans le colorant à impression a bien été évité, mais les impressions n'atteignaient pas la vivacité des impressions sur la marchandise huilée préalablement. Or, si l'on ajoute les nouvelles combinaisons d'aldéhyde et de cétone des acides gras au colorant à impression, il n'y a point formation de laque et les colorants à imprimer sont stables pendant n'importe quel temps. Ce n'est qu'en vaporisant la marchandise imprimée que les combinaisons se séparent et l'acide gras devenant libre entre dans la laque.

Le nouveau procédé offre, en outre d'un travail bien plus simple, un autre avantage important en tant qu'on évite le jaunissement des parties non imprimées, qui a lieu si la marchandise préparée préalablement est gardée en magasin.

Les nouvelles combinaisons peuvent être ajoutées directement aux pâtes des colorants; mais leur formation peut aussi se faire dans le colorant à impression.

Exemples pour la fabrication des combinaisons :

1° 1 kilogramme d'huile de ricin est ajouté graduellement à 250 grammes de formaldéhyde 40 p. 100 à 20° C. et la masse est remuée pendant quelque temps. Alors on ajoute, à 15 à 30° C., 200 grammes d'acide sulfurique concentré comme agent condensateur et on laisse reposer cette solution pendant la nuit. Le produit de réaction est remué dans une solution de sulfate de soude de 10 p. 100 environ, l'huile est écartée et pour rendre la masse plus liquide, on chauffe alors à 90° C., et on libère de l'acide en lavant. On laisse bien déposer le produit de réaction huileux et on enlève l'eau séparée.

Exemples pour la préparation des colorants à impression :

400 gr.	d'épaississant d'amidon acide;
200 gr.	d'adragante (60 : 1000) ;
75 gr.	d'alizarine 5 F 20 p. 100;
25 gr.	d'alizarine D 1 B nouveau 20 p. 100;
55 gr.	d'eau ;
90 gr.	de sulfocyanure d'aluminium 12° B. ;
30 gr.	d'acétate d'aluminium 12° B. ;
20 gr.	d'oxalate d'étain 16° B. ;
15 gr.	d'acide tartrique 1 : 6 ;
40 gr.	d'acétate de chaux 16° B. ;
50 gr.	du produit préparé d'après l'exemple 1°.
1 kilogr.	

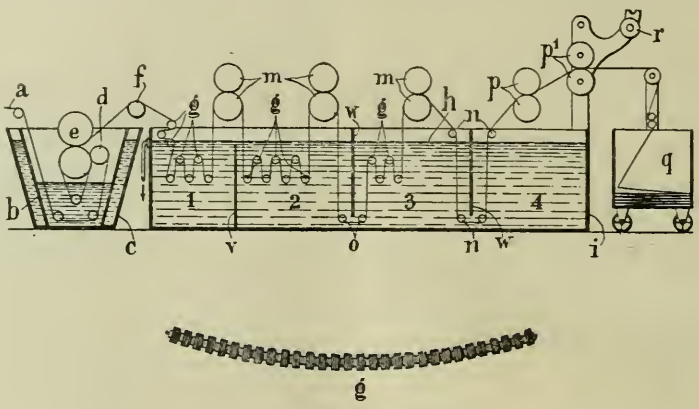
APPRÊTS. — **Procédé et appareil pour le mercerisage des tissus** [*Heberlein et Cie*] (B. F. 399904, 25 février-10 juillet 1909).

Ce qui distingue, d'après les auteurs, leur procédé

des procédés connus, c'est que le rinçage des tissus imprégnés de lessive caustique sans être tendus n'a pas seulement lieu après que leur élargissement a été produit en grande partie, mais commence aussitôt lors du passage des tissus sur les élargisseurs et se continue sur tout le parcours par-dessus ces derniers, de sorte que la marchandise, rétrécie par suite de son imprégnation de lessive caustique, est de nouveau élargie peu à peu pendant qu'elle subit simultanément un lavage ou rinçage successif. Par le fait que le lavage ou rinçage des tissus est effectué dès le commencement de leur élargissement et simultanément avec cette opération, il résulte l'avantage que, comme la marchandise possède la plus grande extensibilité au moment du rinçage, on n'a besoin que d'une force d'extension moins grande, et le tissu peut donc être étendu plus facilement et plus rapidement, tout en étant ménagé davantage.

Le tissu *d* (fig. 1) passe à travers la cuve *b* remplie d'une forte lessive de soude caustique et munie d'une chemise de refroidissement *c*, est ensuite exprimé en *d*, traverse après de nouveau la soude caustique dans la cuve *b*, pour être exprimé à forte pression par le rouleau de pression *e*. Il se rend ensuite par-dessus un rouleau-guide *f* et puis il passe sur des groupes de rouleaux élargisseurs *g*, arqués, parallèles, disposés par paires en quinconce et placés entièrement ou partiellement dans un bain d'eau *h* destiné au lavage ou rinçage simultané du tissu. A sa sortie de chaque groupe de rouleaux élargisseurs *g*, le tissu s'introduit entre deux rouleaux exprimeurs *m*, en passant éventuellement sur des rouleaux-guides tels que ceux *o*, entre le second et le troisième groupe de rouleaux élargisseurs.

Le liquide employé au rinçage pendant l'élargissement ou l'étendage est de préférence chaud, et les rouleaux élargisseurs *g* proprement dits sont immergés



Appareil à mercériser.
Fig. 1. schéma; fig. 2. rouleau élargisseur.

dans le bain *h* de telle manière que, pendant toute l'opération de l'élargissement ou étendage, le tissu ne quitte pas du tout ou seulement par une toute petite partie le bain d'eau de rinçage.

En quittant la dernière paire de rouleaux *m*, le tissu retourne de nouveau dans le bain de rinçage en vue d'un rinçage final, où il passe sur des rouleaux-guides *n*. Ensuite, il arrive aux paires de rouleaux exprimeurs *p*, p^1 et se dépose en *q* et s'enroule en *r*.

Le compartiment 4 du bassin *i* d'où le tissu sort pour aller dans la paire de rouleaux exprimeurs *p*, est alimenté d'eau pure, tandis qu'on alimente le compartiment adjacent 3 renfermant le troisième groupe de rouleaux étendeurs de lessive diluée provenant du compartiment 4, le compartiment 2 renfermant le second groupe de rouleaux étendeurs de lessive moins diluée provenant du compartiment 3, et le compartiment 1 avec le premier groupe de rouleaux élargisseurs de lessive encore moins diluée provenant du compartiment 2.

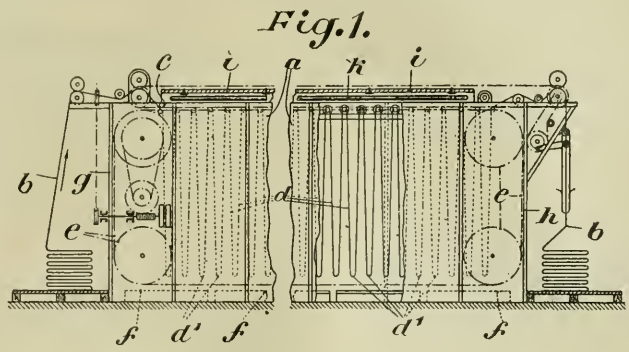
Procédé et appareil pour humecter les bandes d'étoffes et les achever et leur donner le degré d'humidité usité dans l'industrie, ainsi que le toucher moelleux (*O. Hermann* B. F. 400166, 1er février-20 juillet 1909).

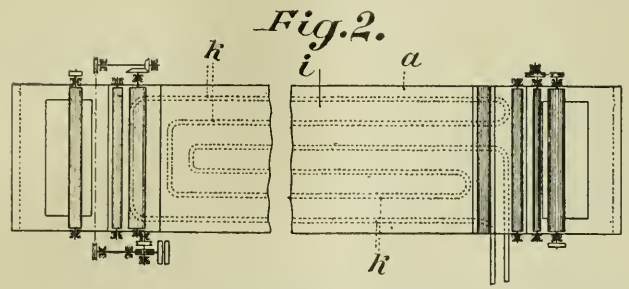
Le procédé et l'appareil faisant l'objet de cette invention ont pour but d'achever les bandes d'étoffe et de leur donner le degré d'humidité nécessaire et le « toucher moelleux » que désire le technicien. Le procédé et l'appareil se caractérisent par le fait que les tissus sont suspendus dans une chambre fermée de façon à former de nombreuses couches d'étoffe pendant librement, appelées plis, qui en avançant lentement à travers une atmosphère de vapeur sont exposés à l'air chargé de vapeur d'eau à une température modérée de façon à absorber l'humidité uniformément, la vapeur d'eau pénétrant les plis de bas en haut. De cette façon, les plis de la bande d'étoffe sont avantageusement humectés par la vapeur d'eau à une température modérée: au fond de la chambre fermée remplie de buée, sous les plis pendant par couches, des réservoirs d'évaporation avec appareil de chauffage sont placés et chauffés par une source de chaleur quelconque, de façon que la vapeur qui se forme monte librement et ne doit pas être projetée par un courant d'air ou de vapeur artificiel contre les bandes d'étoffe. L'air humide peut aussi être produit en un autre point et être amené par les conduites à la machine. Pour obtenir en même temps une humectation uniforme des bandes d'étoffe dans tous les plis sans les rendre trop humides ou produire l'accumulation de l'humidité en gouttes pour empêcher de toute façon la formation de taches d'eau, l'humectation se fait de telle manière que la vapeur montant à une température modérée est réchauffée au-dessus de la

bande d'étoffe pour empêcher qu'elle se condense sur le dessus froid de la chambre fermée de vapeur et que des gouttes d'eau puissent tomber sur la bande d'étoffe.

Grâce au procédé et à l'appareil faisant l'objet de l'invention, la bande d'étoffe est achevée et elle atteint le degré usuel d'humidité et a le « toucher moelleux ».

Antérieurement, on a fait sécher le drap en le suspendant sur des châssis sécheurs et en l'exposant à l'air libre pour lui donner le « toucher moelleux ». Ou bien le drap était d'abord achevé par le tailleur par repassage et enveloppement humide ou par des usines de décatissage. Mais quand on emploie, dans la fabrication plus industrielle, des draps pour sécher le produit d'abord lavé, puis essoré, la machine connue pour sécher sur châssis tendeurs, le produit perd complètement, même quand on le laisse rétrécir, à cause du même séchage mécanique, le « toucher moelleux ». Car, à cause du courant d'air chaud quand on sèche dans la machine, toute l'humidité du drap est enlevée, la laine devient cassante et dure. Cette propriété ne peut être enlevée à la laine par addition mécanique d'humidité (arrosage avec de l'eau, etc.). La raideur du produit provenant du séchage mécanique ne disparaît pas. Mais par l'humectation mécanique subséquente du tissu au moyen de vapeur humide chassée dans des cylindres en cuivre perforés qui produit le rétrécissement du drap





Appareil pour humecter les tissus.
Fig. 1. coupe élévation: fig. 2. plan.

et l'achève, on produit facilement des taches d'eau qu'on ne peut enlever que par un travail délicat et coûteux, mais, de plus, la haute température de la vapeur durcit la fibre de laine encore plus que le séchage mécanique.

a est la chambre de vapeur où la bande d'étoffe *b* entre en *c* de façon qu'elle remplit la chambre *a* en couches aux plis *d* tombant librement et solidaires. Ces plis suspendus *d* sont transportés par un appareil approprié *e* (par exemple, une chaîne porteuse) lentement à travers la chambre *a*. Sous le coude inférieur *d'* des plis *d*, se trouvent les réservoirs d'évaporation *f* où l'eau est évaporée par un moyen quelconque, par exemple des tuyaux de chauffage. La chambre de vapeur *a* est fermée convenablement à l'entrée *g* et à la sortie *h* de la bande d'étoffe pour empêcher un courant d'air longitudinal dans la chambre *a*.

L'appareil d'avancement *e* est disposé de façon à se déplacer dans la chambre fermée *a*; la bande d'étoffe à travailler entre et sort de la chambre par une fente appropriée.

Les vapeurs d'eau montant sans courant artificiel des réservoirs d'évaporation *f* pénètrent les couches pendantes d'étoffe *d*, et le mouvement lent de progression de celles-ci leur permet suffisamment d'agir sur ce couches de façon que la bande d'étoffe sortant de la chambre de vapeur soit achevée, ait le degré d'humidité naturel et le « toucher moelleux » désiré.

Sous le plafond *i* de la chambre de vapeur se trouve un appareil *k* servant à empêcher la condensation des gouttes d'eau au plafond, c'est-à-dire d'empêcher la condensation des vapeurs montantes. Ces vapeurs entrent dans les coulisses formées par deux plis descendants voisins.

Procédé pour brillanter les fibres textiles ou les fils d'origine animale ou végétale [*R. Robitschek et I. de Sauverzac*] (B. F. 400575, 11 juin 1908-31 juillet 1909).

Ledit procédé consiste essentiellement à recouvrir la fibre ou le fil, par exemple la soie, par tout procédé

approprié d'une couche de collodion ou autre corps au moins aussi brillant que la soie naturelle, par exemple une dissolution de nitro-cellulose dans l'éther et l'alcool ou une dissolution cupro-ammonique de cellulose, etc., à base de cellulose, de gélatine ou autre, adhérant directement ou par l'intermédiaire d'un apprêt approprié à la fibre ou au fil. Le produit obtenu se présente sous la forme d'un fil simple très brillant, résistant, souple et prenant bien la teinture.

Le mode opératoire spécialement prévu par la présente invention est le suivant :

La fibre ou le fil, au cas où ils n'adhéreraient pas directement à la couche brillante mentionnée ci-dessus, reçoivent d'abord un apprêt capable d'assurer l'adhérence en question et au besoin d'isoler la fibre ou le fil du corps brillant dont il doit être recouvert conformément à la présente invention. Cet apprêt est donné par immersion ou passage dans un bain à base de résine, d'albumine, de cire, de corps gras, de matière gélatineuse ou de toute autre matière cohésive.

On pourra, par exemple, faire passer le fil dans un bain composé de :

Gélatine.	100	grammes
Eau.	600	—
Sucre additionné de glycérine. .	25	—

La fibre ou le fil apprêtés ou non reçoivent alors une ou plusieurs couches du produit destiné à les rendre brillants. Dans ce but, le fil est conduit à travers une filière terminant une enceinte traversée par le fil et alimentée du produit à brillanter, à l'état fluide.

Machine à gaufrer pour tissus à poil, velours [*Société Krefelder Appretur*] (B. F. 400.754, 13 mars-7 août 1909).

Les procédés de gaufrage employés jusqu'ici sont :

1° Le gaufrage se fait entre deux cylindres, dont l'un est gravé avec les motifs à gaufrer ;

2° Le même mode de travail que d'après 1°, seulement avec la différence que le cylindre gravé porte-motifs glisse plus ou moins sur la contre-partie qui conduit le tissu de velours ; par suite ce dernier glisse plus ou moins dans un certain sens sur les motifs ou dessins ;

3° Le velours dont l'envers est contre le cylindre gravé est tiré du cylindre gravé et glisse avec le poil sur une surface fixe chauffée ou sur un cylindre uni ou gravé.

Ces procédés ont les inconvénients suivants :

1° Le fait que le poil du velours n'est pas couché, mais écrasé par le cylindre porte-dessins ;

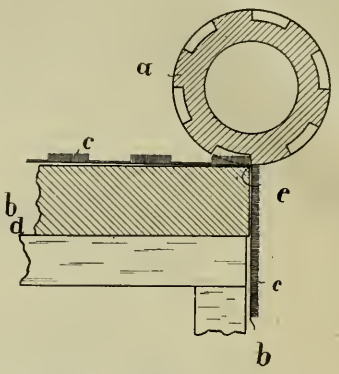
2° Le fait que les motifs de dessins ont plus largement fondu sur le tissu de velours que sur le cylindre ;

3° Le fait que toute la surface du tissu de velours souffre plus ou moins du glissement contre la surface chaude et les figures et les motifs gaufrés ne ressortent pas assez net.

Ces inconvénients n'existeraient pas dans les procédés des auteurs :

Le tissu est tiré dans le sens de la flèche sur le bord *e* et passe sur le cylindre à dessins *a* dont l'axe se trouve verticalement au-dessus du bord *e*. Le cylindre s'applique en *e* mais peut être élevé à l'état de repos. Lors du passage du tissu autour du bord *e*, les poils passent alors perpendiculairement au parcours autour du rebord *e* et de là se tiennent perpendiculairement à la nouvelle direction. Par conséquent, les fils se trouvant en *e* s'y divisent et forment une brèche y subsistant constamment.

Si alors le cylindre à dessins est posé sur le tissu en *e*, certains des fils, lors de l'avancement de ce dernier, peuvent ne pas se trouver verticalement autour du bord *e* conformément aux dessins ou motifs du cylindre-patron *a*. Ces fils se trouvent en *e* dans la direction des motifs ou presque parallèlement à la surface des motifs



Machine à gaufrer le velours.

ou dessins qui s'y trouvent précisément et dans la course ultérieure viennent se tendre parfaitement sous ceux-ci. Ces fils bien couchés sont alors solidement gaufrés sur la surface de la table en *e* ; le gaufrage obtenu paraît très brillant, le tissu semblant tout à fait broché ou damassé et correspond exactement en outre aux figures et aux dessins du cylindre-patron et fait nettement et clairement relief, limité par les portions non gaufrées du tissu.

SOCIÉTÉS

Voici quelques renseignements sur la *Farbenfabriken v. Friendr. Bayer et Cie.*

Comme conséquence de la nouvelle loi anglaise sur les brevets cette Société a fondé les « Mersey Chemical Works » qui a exigé de gros capitaux, sans qu'il en résulte de gros avantages pour la Société, car les usines allemandes peuvent, à elles seules, satisfaire à la consommation anglaise.

La Société est devenue indépendante des fabricants de naphtaline par l'acquisition, dans le voisinage d'Antwerpen, des usines de produits chimiques de Schoonaerde pour la distillation du goudron de houille et la fabrication de la naphtaline.

Sur les 3.000 actions de 500 fr. représentant le capital de cette affaire, la Société a acheté 2.820 actions, soit 1,48 millions de francs sur 1,5 mill.

La consommation du charbon est normale et atteint 40.000 tonnes par mois.

P. Carré.

Ce numéro a été mis à la poste, à Tours, le 30 octobre à 7 heures du soir.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre.

Tours, Imprimerie E. Arrault et Cie.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DE LEURS APPLICATIONS AUX TEXTILES

13e Année — N° 156. — Tome XIII — 1er Décembre 1909

ROUGE ET ROSE A L'ALIZARINE SUR TISSU NON HUILÉ (1)

Pour obtenir des rouges et des roses à l'alizarine-vapeur, beaux et vifs, on prépare le tissu à l'huile pour rouge ou à tout autre mordant gras approprié. Cette opération entraine une perte de temps et un supplément de dépense ; elle comporte, en outre,

N° 179. — Rose à l'*alizarine* sur tissu non huilé.

quelques inconvénients : en particulier le mordant gras a une influence fâcheuse sur le blanc qui tend à jaunir en magasin, en outre le développement de certaines couleurs imprimées, à côté du rouge ou du rose, se trouve entravé, si non empêché. Ainsi, il n'était pas possible d'obtenir un beau noir solide sur tissu huilé, le noir d'aniline et le noir diphényle étant brunis par la préparation grasse, inconvénient qui augmente, quand le noir est imprimé en dessins peu fournis.

De nombreux essais ont été entrepris pour remé-

N° 180. — Rose à l'*alizarine* sur tissu non huilé.

dier à ces inconvénients, comme l'addition, aux couleurs-vapeur à l'alizarine, d'un mordant gras, tel que l'huile pour rouge, le savon para, etc. Ils ne donnèrent pas des résultats absolument satisfaisants. La présence du mordant gras favorisait en effet la formation de la laque d'alizarine à un tel point que la solidité des couleurs-vapeur en était sérieusement compromise. La laque se formait très souvent déjà dans la couleur d'impression, d'où des nuances ternes et maigres.

N° 181. — Rouge à l'*alizarine* sur tissu huilé.

L'intérêt que les fabriques d'indiennes attachaient à l'impression du rouge et du rose à l'alizarine était cependant tel que la « Société Industrielle de Mulhouse » n'hésita pas à en faire l'objet de l'un de ses prix, prix qui fut décerné à M. *P. Wilhelm*, chimiste de la *Manufacture N.N. Konchin à Serpouchow, près Moscou*, dont le travail fut publié dans le *Bulletin de Mulhouse*, en février 1908, ainsi que dans le n° 138 de cette Revue (1908, p. 182).

Loin de nous l'intention d'émettre le moindre

N° 182. — Rouge à l'*alizarine* sur tissu huilé.

doute, sur l'excellence des résultats obtenus par cet inventeur, nous en reconnaissons au contraire tout le mérite. Qu'il nous soit permis cependant de faire remarquer que la préparation de la couleur d'impression est longue et pénible, ce qui annule en partie les avantages réalisés par la suppression de l'huilage. Un procédé plus simple et plus commode permettant d'obtenir le même résultat, aura donc toujours un intérêt pratique.

A notre avis, le procédé, trouvé par feu M. A.

(1) Nous recevons cette note des Farbwerke vorm Meister Lucius und Brüning; vu son intérêt nous la publions en laissant naturellement, à ses auteurs, la responsabilité des faits annoncés.

Tiegerstedt et mis à point par les *Farbwerke vorm Meister Lucius & Brüning* à Höchst-sur-Main, remplit le but recherché. Ces fabriques ont mis en vente un mordant gras spécial : le *lizarol D conc.* qui est insoluble dans l'eau et ne réagit pas avec les sels d'alumine et l'alizarine dans la couleur d'impression ; il entre en action seulement lors du vaporisage et forme alors une laque de couleur vive. Voici la composition des couleurs d'impression :

Rouge.

562	grammes	épaississant pour rouge.
40	—	*lizarol D conc.*
150	—	*alizarine pâte* 20 p. 100.
3	—	acide tartrique.
135	—	sulfocyanure d'ammonium à 12° B.
45	—	acétate d'alumine à 11° B.
15	—	oxalate d'étain à 12° B.
50	—	acétate de chaux à 18° B.
1 kilog.		

Épaississant pour rouge.

1.000	grammes	amidon de blé.
200	—	farine de blé.
7.200	—	eau.
350	—	adragante 60 : 1.000.
650	—	acide acétique à 6° B.
		faire bouillir 10 minutes, refroidir et ajouter :
300	—	essence de térébenthine.
300	—	huile tournante.
10 kilos		

Rose.

400	grammes	épaississant acide d'amidon.
200	—	adragante 60 : 1.000.
20	—	*lizarol D conc.*
20	—	glycérine.
75	—	*alizarine pâte* 20 p. 100 1 : 10.
259	—	eau.
22,5	—	sulfocyanure d'aluminium 12° B.
3,5	—	acétate de chaux 18° B.
1 kilog.		

Le résultat final dépendant beaucoup de l'ordre dans lequel sont ajoutés les ingrédients, il importe que l'ordre indiqué ci-dessus soit *rigoureusement observé*. De plus, il est nécessaire, pour obtenir une émulsion bien homogène, de mélanger intimement le *lizarol* à l'épaississant, avant l'addition de l'alizarine et du mordant. L'épaississant doit, en outre, contenir de l'acide acétique, car les épaississants neutres sont moins aptes à émulsionner le *lizarol*, et donnent, de ce fait, des couleurs encrassant la gravure. Les quantités de mordant d'étain et de chaux indiquées plus haut ont été déterminées exactement. Comme on voit, il faut un peu moins d'étain et plus de chaux que pour les couleurs-vapeur imprimées sur tissu huilé. Ceci s'explique par la propriété que possède le *lizarol* d'acquérir des fonctions acides au vaporisage.

Néanmoins, le *lizarol D conc.* est complètement inoffensif pour la fibre, et il ne peut y avoir altération que si le vaporisage s'effectue dans de mauvaises conditions. L'altération est alors due au sulfocyanure d'alumine qui dégage des gaz acides au vaporisage. On obvie facilement à cet inconvénient, en donnant un passage au Mather-Platt, avant le vaporisage final, et vaporisant au grand vaporisage continu et non en cuve.

Le sulfocyanure d'alumine présente, comme mordant, le grand avantage d'être insensible au fer, et donne, pour cette raison, les roses et les rouges les plus vifs. Son emploi n'est cependant pas indispensable, et les fabriques ne disposant pas de Mather-Platt, ni de grand vaporisage continu, en particulier les imprimeries à la planche, le remplacent avantageusement par le formiate d'alumine.

Les formules ci-dessous permettent d'éviter toute altération de la fibre, même en vaporisant directement dans la cuve. Pour le rose, il n'est pas utile de supprimer l'emploi du sulfocyanure d'alumine, car la quantité en est si minime, même dans les conditions de vaporisage ordinaires, qu'il n'y a aucun danger d'altérer la fibre.

Rouge pour impression au rouleau.

600	grammes	épaississant pour rouge.
40	—	*lizarol D conc.*
120	—	*alizarine pâte* 20 p. 100.
30	—	acide tartrique 1 : 10.
90	—	formiate de chrome à 20° B.
35	—	oxalate d'étain à 12° B.
35	—	acétate de chaux à 18° B.
50	—	eau.
1 kilog.		

Rouge pour impression à la planche.

400	grammes	adragante 60 : 1000.
20	—	huile tournante.
40	—	*lizarol D conc.*
120	—	acide acétique à 6° B.
100	—	*alizarine pâte* 20 p. 100.
30	—	acide tartrique 1 : 10.
90	—	formiate d'alumine à 20° B.
10	—	acétate d'alumine à 12° B.
30	—	oxalate d'étain à 12° B.
20	—	acétate de chaux à 18° B.
140	—	eau.
1 kilog.		

Quant à la question de prix, l'avantage reste au procédé Tiegerstedt particulièrement pour les roses. Pour les rouges, il y a aussi économie si les dessins à imprimer ne sont pas trop chargés en rouge. Pour les fonds et les dessins exigeant une forte quantité de couleur d'impression, le rouge imprimé sur tissu huilé, d'après la méthode ordinaire, reste plus économique.

Il convient cependant de faire remarquer que, dans ce dernier cas, on préfère souvent remplacer le rouge alizarine par le rouge para. On peut donc dire que le procédé au *lizarol* peut être utilisé dans tous les emplois courants.

Les rouges jaunâtres à l'*alizarine* par le procédé au *lizarol* sont plus vifs et mieux unis; le rose devient un peu plus jaunâtre, mais aussi un peu plus vif que sur la marchandise huilée. Pour obtenir des roses très bleutés, il est recommandé d'employer l'*alizarine DIWBT*, marque spéciale donnant un ton aussi bleuté que les marques n° 1 et DIB, imprimées sur tissu huilé.

Le procédé Tiegerstedt est déjà appliqué dans beaucoup d'indienneries des plus importantes, il a donné des résultats satisfaisants, tant au point de vue technique qu'au point de vue économique.

Les échantillons n°s 179 à 182 montrent comparativement le rouge et le rose à l'alizarine imprimés, d'une part, au *lizarol D conc.* et, d'autre part, par l'ancien procédé sur tissu huilé.

SUR LA SITUATION DE LA CULTURE DE L'INDIGO NATUREL (1).

On a beaucoup écrit durant ces dernières années sur la décadence de l'industrie de l'Indigo, et on a supposé trop facilement que l'étonnante découverte de l'Indigo artificiel, livré au prix le plus juste par suite de la concurrence étrangère, ferait nécessairement disparaître le produit naturel des Indes. Mais, des renseignements de source certaine permettent d'affirmer que cette importante industrie ne se trouve pas dans l'état d'agonie indiqué par quelques pessimistes.

Pendant les dernières années il a été fait, sous les auspices du gouvernement, de nombreuses recherches en vue de son amélioration ; beaucoup d'expériences ont donné des résultats encourageants, et sont actuellement poursuivies. La plupart sont de nature chimique, ou se rapportent à la fabrication dans laquelle il a été apporté quelques perfectionnements. L'industrie privée a travaillé de nombreuses années ; il a été imaginé et essayé beaucoup de procédés de fabrication et de perfectionnements généraux. Ce n'est en aucune façon un sujet simple, spécialement au point de vue chimique, ainsi que l'ont montré les travaux de Rawson et d'autres auteurs.

Les qualités tinctoriales et les moyens de les améliorer ont aussi fait l'objet de nombreuses préoccupations et de nombreuses recherches. L'attention s'est également portée sur la séparation des constituants complexes comme l'indirubine, qui sont intimement associés avec l'Indigo, et on a apporté quelque lumière sur un sujet encore peu connu il y a quelques années. Des expériences méticuleuses ont été faites afin de déterminer la température la plus favorable à l'action des ferments et à la production du colorant, car les ferments jouent un rôle considérable dans cette production.

Parmi les autres travaux, de nombreux essais ont été faits pour déterminer la teneur en colorant des feuilles de diverses variétés de plantes à différentes époques de leur développement.

A côté de cela on a recherché l'influence d'engrais variés, suivant les meilleurs procédés de culture, afin d'examiner spécialement leur action sur la production et la qualité de l'espèce. C'est là un sujet très important, surtout depuis l'introduction récente de la plante de Java sur laquelle on fonde beaucoup d'espoir.

Des cultures ont été établies dans des centres variés, afin d'observer l'influence de la nature de la plantation, et de la taille sur la production de la graine.

Il existe de nombreuses variétés dans l'espèce de Java, aussi bien que dans celle de Sumatra et dans l'espèce indigène; et il est permis de supposer que la sélection et le perfectionnement progressif de la graine peuvent amener une amélioration considérable dans la teneur de la plante en colorant: jusqu'à présent, la sélection botanique n'a été que peu pratiquée dans l'Inde, mais la nécessité s'en fait sentir et il y a là un champ d'expérience très vaste et très important.

Ces nombreuses variétés, qui diffèrent considérablement par leur teneur en colorant, sont en apparence très voisines, et leur classification et leur identification vient seulement d'être tentée. Ces différentes espèces ont été bien mélangées par les cultivateurs indigènes.

Il existe une telle quantité de plantes indigoféres que la sélection de la meilleure est un sujet de première importance, en face de la concurrence synthétique; la croissance très rapide du nouveau plant de Java donne de grandes espérances et permet de croire qu'il y a là un progrès réel et durable. L'acclimatation n'a eu jusqu'à présent pour cette plante aucun effet désavantageux, bien que les plantes issues de la graine importée du Natal (que l'on suppose identique avec l'espèce de Java) présentent dans la feuille et dans les lignes rouges de la tige, caractéristiques de la plante de Java, quelque différence avec celles qui ont subi une longue acclimatation.

Cependant, le temps de la floraison est variable et incertain, et bien que la plante ne présente aucun signe d'altération, elle ne paraît pas s'être entièrement accommodée de ses nouvelles conditions ; mais, d'autre part, elle est très vigoureuse, possède une feuille abondante et une très grande faculté de reproduction. La tige est très robuste; lorsqu'elle est suffisamment développée la plante résiste très bien à la sécheresse, et en peu d'années atteint une très grande dimension. A cet égard, elle est bien supérieure à la plante de Sumatra, et l'a entièrement remplacée dans beaucoup d'endroits. Sa supériorité consiste surtout dans la grande quantité de feuilles qu'elle fournit, et jusqu'à présent elle est restée très saine. Si l'on remarque qu'en outre de ces qualités, les feuilles peuvent fournir 1 p. 100 d'indigotine, alors que les feuilles de la plante ordinaire ne donnent que 0,5 p. 100 et moins, il ne faut pas s'étonner de la faveur et de l'accroissement rapide de sa culture.

Elle présente en outre l'avantage d'être semée en automne ou à la fin de l'été: on évite ainsi l'incertitude et le désagrément qui résultent des semailles au printemps, bien que cela demande plus de travail au planteur, la coupe en étant plus longue que celle de l'indigo indigène. Quelques hommes de science craignent de voir se développer la maladie de la feuille, qui, il y a deux ans, sévit sur la plante indigène avec une violence inaccoutumée, mais les praticiens se montrent sceptiques à cet égard et dans l'état critique actuel de leurs ressources, ils considèrent l'introduction de la plante de Java avec une grande satisfaction.

L'approvisionnement de graine est une question d'une grosse importance; et l'on peut craindre que les frais d'entretien des cultures de graine et les risques de perte des producteurs ne soient un gros inconvénient, à moins que le gouvernement ne leur vienne libéralement en aide; la nature du dommage serait auparavant bien établie, car la graine inférieure, recueillie après une deuxième coupe de la plante, est beaucoup moins coûteuse à produire.

On a déjà réalisé quelques progrès en sélectionnant les types variés qui existent dans ce cas comme dans les autres espèces. Les expériences ont été faites avec une graine correspondant au type optimum relativement à la teneur en colorant; on note, d'après l'analyse, les plantes dont la teneur en indigotine est la plus élevée et on garde leur graine pour être semée. Il y a là un champ d'expériences entièrement nouveau, basé sur les mêmes principes que ceux qui ont été adoptés dans le cas de la canne et de la betterave à sucre. Parmi les variétés essayées jusqu'à présent, il n'a pas été trouvé beaucoup de différence dans la teneur en colorant, mais il y a lieu de croire que la sélection botanique des différentes espèces d'indigo apportera une certaine amélioration.

Il y a peu de chose à espérer de l'emploi des engrais artificiels. Ces derniers seraient d'ailleurs d'un prix trop élevé pour qu'il soit possible de les utiliser. On obtient de meilleurs résultats par des moyens naturels (vieux plant d'indigo et eaux résiduelles de la fabrication) dont l'usage permet d'espérer un léger progrès.

Un mot, pour conclure, de l'état actuel des producteurs d'indigo naturel. Bien que les fabricants d'indigo synthétique fassent de grands efforts pour accaparer le marché et que le cours de l'indigo naturel soit fortement diminué, ce dernier est toujours très demandé; l'opinion, répandue il y a une année ou deux, suivant laquelle l'indigo naturel se trouvait à la veille d'une reprise énergique, se trouve donc justifiée. Les acheteurs de l'Inde préfèrent, sans aucun doute, le produit naturel au produit artificiel ; le produit naturel est mieux apprécié, et il n'est pas déraisonnable de penser qu'il le sera encore plus dans l'avenir.

(1) *J. Soc. Dyers and Colour*, 1909, p. 140).

LA TEINTURE DU NOIR AU CAMPÊCHE, EN CONTINU, SUR TISSUS DE COTON

Par M. E. MONTAVON

Autrefois, il y a à peine trente-cinq ans, le noir se teignait à peu près exclusivement au campêche. Depuis, malgré la grande extension qui a été donnée au noir d'aniline et les découvertes des noirs diamine et des noirs au soufre, on a dû continuer à teindre au campêche la plupart des lustrines noires.

Voici quelles en sont les raisons :

Tout d'abord, le noir d'aniline, quel que soit le procédé employé, est resté d'un prix de revient trop élevé pour ces articles. En outre, il ne laisse pas à ces tissus toute la solidité exigée.

Le noir diamine revient également trop cher, car il manque d'intensité. De plus, il a le grand inconvénient de creuser le tissu.

Le noir au soufre ne peut pas davantage lutter comme prix de revient: de plus, il a un grand défaut : c'est de donner des résultats incertains. Quels que soient la méthode employée et les soins apportés aux opérations de la teinture, on trouve toujours, dans une même partie, des pièces dont le ton et l'intensité du noir sont très différents.

Je crois donc intéresser les nombreux teinturiers lecteurs de cette Revue, en leur faisant connaître les perfectionnements que j'ai apportés aux procédés de teinture en noir par le campêche, pour en faire un procédé de teinture *absolument continu*.

Le problème est résolu sans que la qualité du noir soit diminuée, et en lui assurant une égalité de nuance parfaite. Mais le grand avantage apparaît surtout dans le prix de revient, qui s'en trouve diminué considérablement :

1° Par la fixation sur la fibre de la totalité de la matière colorante employée ;

2° Par un rendement plus rapide et la diminution de la main-d'œuvre.

Afin de le bien démontrer, je commencerai par exposer les principaux procédés en usage dans les nombreuses teintureries que j'ai eu l'occasion de visiter, tant en France que dans les principaux pays industriels.

Tous ces procédés de teinture en noir, à base de campêche, peuvent se rapporter à deux méthodes principales, dont la première comprendrait tous ceux qui commencent par fixer préalablement l'oxyde de fer sur le tissu et à teindre ensuite au campêche.

Dans la seconde, on peut classer toutes les autres manières de faire, qui consistent, généralement, à imprégner d'abord le tissu d'une décoction de matières colorantes (extraits de campêche, châtaignier, sumac, etc., seuls ou mélangés). Ces matières colorantes sont fixées ensuite en passant en sels de fer additionnés, quelquefois, de sels de cuivre et d'alumine. Après un repos plus ou moins prolongé, le tissu, qui est alors d'un gris intense, est bien lavé pour le débarrasser des matières non fixées, puis remonté en campêche jusqu'à obtention du noir voulu.

Souvent, lorsque le bain d'imprégnation est additionné de cachou, on finit par un chromatage.

Ces derniers procédés sont généralement employés dans les teintureries peu importantes, parce qu'ils ne nécessitent pas d'installation bien coûteuse. Mais, si le matériel n'est pas coûteux, le prix de revient de teinture est très élevé, parce qu'une bonne partie des matières colorantes employées tombent pendant les opérations du lavage. C'est même un vrai gâchage de produits tinctoriaux.

Je trouve inutile pour l'instant de m'étendre davantage sur ceux-ci. Je préfère décrire d'abord, dans tous ses détails, celui des procédés de la première méthode qui m'a toujours paru le plus rationnel. Je l'ai employé pendant nombre d'années. Il était d'ailleurs exploité, en Alsace, depuis plus de cinquante ans dans les établissements H. Haeffely et Cie, de Pfastadt et Steinheil, Ditterlen et Cie, de Rothan. C'est de là qu'il fut introduit à la B. et T. de Thaon-les-Vosges, où il fut maintenu jusqu'à ces derniers temps.

Ce procédé ne nécessitait aucune préparation des tissus à teindre. Après flambage, ils étaient mordancés directement sur un foulard contenant du pyrolignite de fer étendu à 5° B. que l'on maintenait à une température de 50-55° C. Les rouleaux portaient trois pièces de tissu mesurant en tout environ 300 mètres et pesant de 30 à 40 kilogrammes. On commençait par donner deux passages à toutes les pièces, qui devaient former la tâche d'une journée. Les tissus ainsi imprégnés de mordants restaient empilés jusqu'au lendemain. On leur donnait alors un troisième passage dans le même bain de fer, puis on les suspendait dans un étendage à lattes pour les sécher, soit à l'air chaud, soit à froid, suivant la saison.

Une fois sèches, les pièces mordancées étaient cousues sans fin à l'entrée d'une machine à dégommer, où elles passaient au large à une vitesse de 40 mètres à la minute. Cette machine se composait d'une cuve à roulettes à deux compartiments, surmontée de deux couples de cylindres exprimeurs. Les deux compartiments contenaient un lait de chaux faible, maintenu à une température très voisine de l'ébullition. Pendant la marche, le bain de dégommage était nourri par addition de lait de chaux plus concentré.

Au sortir de la chaux, les tissus étaient lavés immédiatement. Ce lavage très énergique se faisait *en boyaux* dans un clapot à douze brins de retour. A la sortie du clapot, toutes les pièces étaient décousues, de façon à les séparer une à une pour la teinture qui se faisait également en boyaux.

On teignait sur cuves à garancer par dix pièces à la fois. Elles étaient nouées sans fin, chacune

séparément, et tournaient pendant une heure et demie dans un bain d'extrait de campêche légèrement alcalinisé. Dès que les dix pièces avaient pris leur bonne marche, on ajoutait au bain la matière colorante préalablement étendue et on chauffait peu à peu de façon à monter à l'ébullition, en une heure environ. On continuait la teinture pendant une demi-heure encore, en maintenant une ébullition très modérée.

La teinture terminée, on lâchait le bain, on remplissait les cuves avec de l'eau fraîche pour rincer et refroidir les tissus avant leur décuvage. Une fois décuvées, les pièces étaient remises au large et séchées sur sécheuses à cylindres.

On comptait envîron 1 litre d'extrait de campêche 30° B. pour teindre 10 kilogrammes de coton en un beau noir.

Quelques fois, pour certains noirs spéciaux, on additionnait le pyrolignite de fer de plus ou moins d'acétate d'alumine; de même que l'on ajoutait de l'extrait jaune ciba au bain de campêche. Mais, j'ai remarqué de bonne heure qu'il était bien plus sûr de nuancer le noir en colorant l'apprêt qu'en faisant des mélanges en teinture.

Tel est le procédé qui servit, jusqu'en 1887, à l'écrivain de ces lignes. A cette époque, il venait d'entrer, comme chimiste-coloriste, dans la maison Steinbrecher frères, de Trüban, en Moravie. Leur procédé de teinture en noir était alors de ceux que l'on peut ranger dans la seconde méthode que j'ai notée plus haut. Il comprenait :

Un premier bain d'imprégnation en cuve à roulettes, surmontée de deux couples de cylindres exprimeurs. Les tissus, préalablement débouillis, passaient une fois dans le bain bouillant que l'on nourrissait à raison de 2 litres de châtaignier 30° et 1 litre extrait de campêche 30° B., par ballot de trois pièces.

Un deuxième bain fixateur également en cuve à roulettes surmontée d'un seul couple de cylindres exprimeurs. Au sortir du premier bain, les tissus y recevaient un passage en pyrolignite de fer à 3° B. que l'on nourrissait, pour chaque nouveau ballot de 3 pièces, en y ajoutant 10 litres de pyrolignite de fer à 18° B.

Toutes les pièces ainsi piétées dans une journée, reposaient en tas jusqu'au lendemain. Elles étaient alors lavées par un passage en eau courante dans une machine disposée en cascades; puis rincées et exprimées sur squeezer laveur au large à 3 cylindres, avec injecteurs d'eau.

La teinture se faisait au large, sur jiggers, par rouleaux de 5 à 6 pièces pesant ensemble de 60 à 65 kilogrammes. Elle nécessitait deux opérations successives parce que les tissus étaient insuffisamment lavés. Pour la première, qui ne servait donc guère que de lavage complémentaire, on montait un bain avec 2 litres de campêche 30° B. et on y donnait 4 passages en montant jusqu'au bouillon. Puis on vidait ce premier bain qui était complètement tourné et on en montait un second avec 4 litres de campêche 30° B., dans lequel on donnait encore 6 passages en chauffant jusqu'à l'ébullition (pour les deux derniers). On exprimait alors sur foulard avant le séchage.

Je n'eus aucune peine à démontrer aux intéressés qu'avec cette manière de faire, il coulait plus de matière colorante dans les ruisseaux qu'il ne s'en fixait sur les tissus. Ils voulurent bien faire le nécessaire pour pouvoir changer de méthode. Mais, comme l'installation projetée demandait un certain temps, je dus, en attendant, m'attacher à corriger ce que leur procédé avait de trop défectueux.

Tout d'abord, je remarquai que le bain d'imprégnation était trop chargé: il était trouble, presque boueux ; une bonne partie des extraits tinctoriaux n'y était qu'en suspension et ne pouvait donc pénétrer dans la fibre textile. J'y ajoutai du carbonate de soude jusqu'à dissolution parfaite et, de ce fait, j'ai pu réduire de moitié la concentration du premier bain. Il y avait à l'imprégnation un autre défaut : les cylindres exprimeurs en bois exprimaient très mal et laissaient passer trop de bain sur les pièces. On les remplaça par des cylindres en fonte, recouverts : le supérieur d'une chemise en caoutchouc et l'inférieur d'une chemise en laiton.

Les tissus se trouvant bien mieux exprimés et les matières colorantes imprégnant la fibre d'une façon plus complète, les sels de fer agissaient dès lors d'une manière plus efficace. En effet, malgré la réduction des quantités de matière colorante et de pyrolignite de fer employées, nous constatations :

1° Un fond de piétement plus intense et

2° Un lavage bien plus effectif sans augmentation des passages dans les machines à laver. Toutefois, afin de pouvoir teindre en une seule opération, au lieu de deux, je fis donner deux rinçages successifs sur le squeezer rinceur et exprimeur au large. A partir de ce moment, la teinture sur jiggers se fit en un seul bain, avec 5 litres de campêche 30°, au lieu de 2 + 4 litres que l'on employait précédemment.

Ayant ainsi réglé provisoirement cette fabrication, je songeai alors à appliquer, à la teinture par le campêche, une méthode qui me donnait, depuis plusieurs années, d'excellents résultats dans la teinture des nuances jaune, rouge, grenat, puce, etc., par les bois de teinture. Cette méthode consistait à foularder en bains d'extraits, suffisamment concentrés et convenablement additionnés d'ammoniaque, les tissus sur lesquels j'avais préalablement fixé les oxydes d'alumine et de fer. La teinture se faisait pendant le repos sur rouleaux et je supprimais ainsi les nombreux passages que nécessitait autrefois une teinture sur jigger.

Mais, comme je voulais arriver à teindre en continu, je fis adapter, à cet effet, une cuve à roulettes dont je pouvais disposer. On plaça, dans le fond de cette cuve, un serpentin en cuivre muni d'un purgeur de vapeur, afin de pouvoir chauffer le bain par contact et de ne pas trop l'étendre

d'eau. Sur le milieu et à la sortie de la cuve furent montés deux couples de cylindres exprimeurs, précédés d'une vis élargisseuse mue dans le sens inverse de la pièce. Une plieuse complétait cette machine à la sortie.

Je montai un bain de campêche dont la teneur concordait pour 10 litres à la consommation habituelle de 10 kilogrammes de coton teints sur jigger. Ce bain fut alcalinisé par du carbonate de soude, puis chauffé et maintenu à la température de l'ébullition. On y passa alors en continu une série de pièces qui avaient d'abord reçu un fond de piétement et un rinçage à fond comme il a été dit plus haut. A la sortie du bain de campêche, les tissus restèrent empilés, jusqu'au lendemain matin ; puis ils furent rincés et exprimés sur foulard et ensuite séchés.

Le résultat obtenu justifiait mes espérances. Je dus même, par la suite, réduire la concentration du bain de campêche, jusqu'à ce que le tissu n'en n'entraînât plus un excès et qu'il ne colorât plus qu'à peine l'eau du rinçage final.

Je venais donc de constituer la dernière partie de l'appareil de teinture en continu. Je trouvai, en outre, dans les réserves de matériel de l'usine, les cuves à roulettes nécessaires pour arranger un système de lavage et rinçage par cascades et injecteurs d'eau. Ce système, composé de trois cuves accouplées formant six compartiments de cascades et surmonté de trois groupes de cylindres exprimeurs, était suffisant pour le lavage des tissus après le piétement. Il fut placé devant la machine ci-dessus à teindre au campêche, et fonctionna dès lors en continu avec elle ; mais avec un appareil plieur entre les deux machines.

Pour assurer toute la marche en continu, il restait à parfaire les arrangements nécessaires pour le mordançage, le séchage et le dégommage ; finalement ces messieurs reculèrent devant les dépenses assez élevées que cette installation leur aurait occasionnée. Ils se déclarèrent satisfaits des résultats obtenus, et ils en restèrent là.

En 1889, je fus appelé, par la maison Fr. Gebauer, pour la réorganisation de son établissement de blanchiment, de teinture et d'apprêt de Charlottenbourg. Je trouvai là, à quelques détails près, un procédé de teinture en noir pareil à celui que j'avais dû corriger en Autriche. La maison Gebauer, à la fois teinturier et constructeur de machines, prévit tous les avantages qu'elle pouvait tirer du système que je lui apportais. Aussi, quelques mois après, l'installation en continu fonctionnait dans ses ateliers. Il fallut bientôt en construire pour les clients, et je dus aller en mettre en marche dans différents pays.

En 1892, la maison Fernand Dehaitre, qui m'avait engagé comme chimiste-conseil, construisit également mon appareil continu. Elle en plaça, en France et à l'Étranger, plusieurs exemplaires complets ou partiels, que j'allai mettre en marche, ce qui me fournit l'occasion d'y apporter de nouveaux perfectionnements.

On trouvera plus loin les dessins, qui montrent la disposition la plus pratique que j'aie pu réaliser. J'ai dû renoncer à placer, en une suite ininterrompue, toutes les machines qui composent ce système :

1° Parce que le rendement n'est pas égal pour chaque groupement. Ainsi, tandis que le mordançage et la teinture peuvent se faire facilement à la vitesse de 30 à 35 mètres à la minute, le séchage du mordant ne peut guère produire (dans un appareil) que 15 à 20 mètres à la minute ;

2° Parce que l'on opère sur tissus non débouillis et qu'il est nécessaire qu'après l'imprégnation, ces tissus restent entassés jusqu'au lendemain, afin d'être bien pénétrés et mouillés uniformément ;

3° Parce qu'il est préférable que, dans un système à marche continue, le mouvement de certaines machines soit autonome, afin de pouvoir localiser les arrêts causés par les accidents ou autres nécessités.

Je dois à l'obligeance de MM. Le Saché et Virvaire, successeurs de M. F. Dehaitre, les dessins suivants, disposés en trois groupes :

La machine à imprégner (fig. 1), a sa cuve et ses roules de détour, en bois. Elle est surmontée de deux couples de cylindres exprimeurs, dont les inférieurs sont recouverts d'une chemise en ébonite ou caoutchouc dur et les supérieurs de caoutchouc mi-dur. Un barbotteur à vapeur est placé dans la cuve pour le chauffage du bain. A l'entrée, se trouve un embarrage avec guide du tissu et à la sortie un mouvement de plieuse.

La figure 2 comprend un foulard et hot-flue accouplés. La hot-flue peut être remplacée avantageusement par une « accrocheuse mécanique ». Le foulard doit pouvoir exprimer très fortement, afin de laisser, dans le tissu, le moins d'eau possible à évaporer. Pour cela, il faut que les cylindres exprimeurs aient un diamètre de 220 millimètres au moins et qu'ils soient axés de manière à supporter, sans fléchir, une assez forte pression. Le cylindre inférieur est recouvert d'une chemise en caoutchouc mi-dur et le supérieur en caoutchouc dur. La bassine en bois ne contient qu'un seul roule en bois. L'excès de pyrolignite de fer exprimé dans cette bassine s'écoule, par un trop-plein, dans un bassin pour être réemployé à l'imprégnation. A l'entrée du foulard se trouvent un guide du tissu et un tendeur mobile. La marche du foulard est réglée sur celle de l'appareil sécheur au moyen d'un mouvement progressif.

La hot-flue est formée de deux rangées horizontales de tournettes en lattis de bois. Toutes les tournettes de la rangée supérieure sont commandées par des pignons. La pièce est maintenue au large et sans plis par une série d'élargisseurs. Des chicanes, placées dans la course, règlent la circulation de l'air chaud produit par un appareil tubulaire et un ventilateur. A la sortie, un mouvement d'appel et de pliage du tissu.

La figure 3 comprend deux machines marchant à la même vitesse, mais ayant chacune leur commande particulière. Elles sont placées à la suite

l'une de l'autre. La première, ou machine à chauler, a exactement la même disposition que celle de la figure 1 ; mais la cuve et les roules de détour sont en tôle galvanisée. Les cylindres exprimeurs sont recouverts d'une chemise en laiton pour les inférieurs et en caoutchouc mi-dur pour les supérieurs. A l'entrée, un embarrage avec guide et un tendeur mobile. A la sortie, un appareil de pliage.

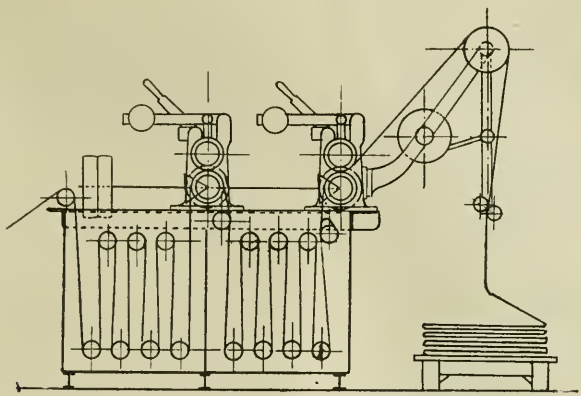


Fig. 1. — Machine à imprégner en mordant.

La seconde machine, qui a cinq compartiments, est destinée au lavage et à la teinture. La cuve est en tôle galvanisée, mais les roules de détour sont en laiton. Elle est surmontée de 5 paires de cylindres exprimeurs pareils à ceux de la cuve à chauler. Une vis élargisseuse, marchant dans le sens opposé de la pièce, précède chacun des cinq groupes exprimeurs. Pour les trois premiers compartiments qui servent au lavage, l'eau est injectée à l'entrée de chaque exprimeur par des tuyaux en cuivre perforés, puis cascade et s'écoule par des trop-pleins, après avoir servi de la façon la plus

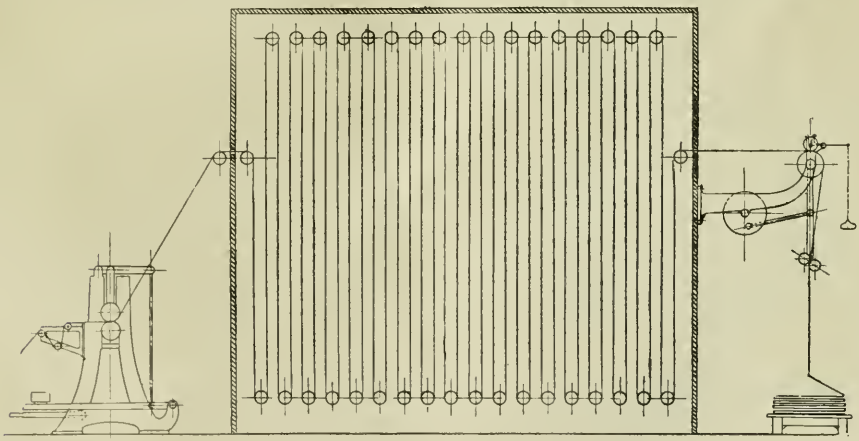


Fig. 2. — Foulard égaliseur et hot-flue.

rationnelle. Les deux derniers compartiments : ceux de la teinture ont, dans le fond, un serpentin en cuivre muni d'un purgeur qui chauffe le bain par contact, afin de ne pas l'étendre avec l'eau de condensation.

Il me reste à compléter cette étude par la description de la marche à suivre.

J'ai dit déjà que les tissus n'ont à subir aucune préparation. Après le grillage (lorsqu'il y a lieu) les pièces, bien cousues à la machine, sont passées dans la machine à imprégner et rabattues sur des wagonnets (fig. 1).

Le bain consiste en pyrolignite de fer 5° B. que l'on nourrit pendant la marche en ajoutant 9 à

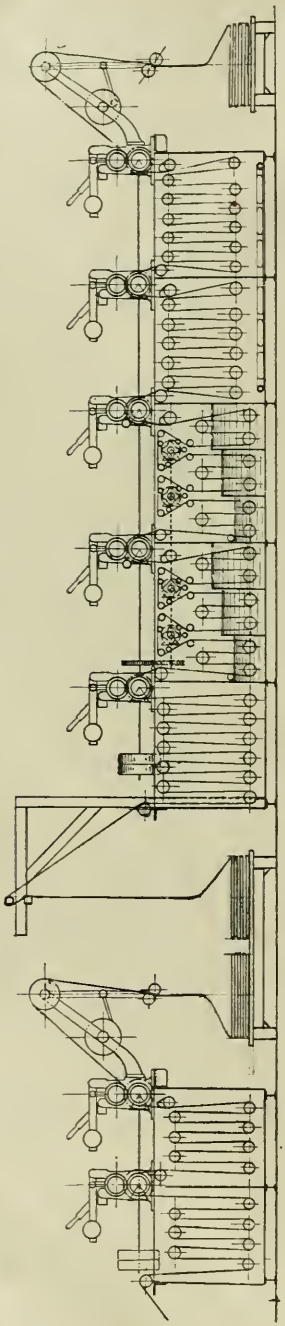


Fig. 3. — Machine à chauler et machine à laver et à teindre.

10 litres de pyrolignite à 15° B. chaque fois que l'on a constaté le passage de trois pièces. La température du bain doit être maintenue à environ 50° C. Les wagonnets chargés de tissus mordancés sont garés jusqu'au lendemain.

Ils sont alors amenés, suivant leur ordre, devant le foulard qui précède la hot-flue (fig. 2). En passant dans le foulard, les tissus s'égalisent et sont exprimés à fond avant d'être séchés. La densité du bain de fer, contenu dans la bassine du foulard, devant être maintenue à 5° B., il faudra la vérifier fréquemment à l'aréomètre et la rétablir lorsqu'elle s'en écarte.

Il faudra éviter qu'il se forme des plis pendant le séchage des tissus. Ils marquent d'autant plus, après teinture, qu'ils se sont formés pendant que les tissus étaient le plus mouillés. Les plis qui se font lorsque le tissu est presque sec ne marquent pas. Au sortir du séchage, les tissus se plient sur wagonnets et sont conduits au dégommage.

Le dégommage ou chaulage se fait sur la première machine de la figure 3. Il sert à compléter la fixation de l'oxyde de fer sur la fibre. On ne peut pas indiquer exactement la quantité de chaux nécessaire pour chaque pièce; mais voici comme on doit procéder :

Dans un bassin en tôle contenant environ 500 litres, on éteint 25 kilogrammes de chaux vive, puis on y ajoute de l'eau pour parfaire les 500 litres.

Pour commencer, on ajoute 20 litres de ce lait de chaux, dans la cuve, à l'eau bouillante nécessaire pour l'opération. Pendant la marche, on nourrit ce bain, chaque fois qu'il en montre le besoin, par l'addition de 4 à 5 litres de lait de chaux. Il faut avoir soin d'agiter l'eau de chaux du bassin chaque fois que l'on veut en puiser pour nourrir le bain de dégommage. Celui-ci doit être maintenu légèrement bouillant pendant toute la durée du travail.

Le changement de nuance que subit le tissu mordancé pendant le dégommage donne la meilleure indication pour nourrir le bain de chaux. En effet, de gris olivâtre qu'elle était, la nuance passe au chamois foncé d'un ton très rougeâtre pendant le passage en chaux. Il faut cependant éviter un excès de chaux: c'est pourquoi on ne doit en ajouter que lorsque le rougissage de la nuance ne se fait pas assez vite.

Les tissus sortant de la machine à chauler n'entrent pas directement dans la machine à laver et à teindre. Ils sont d'abord rabattus à plis, sur une table placée entre les deux machines, de façon à avoir toujours une avance de 40 à 50 mètres de tissus dégommés. Ils passent ensuite par les trois compartiments de lavage et les deux de teinture, pour aller se rabattre dans les wagonnets qui se succèdent à la sortie.

Il est indispensable de disposer, avant la teinture, d'un lavage des plus parfaits; car de celui-ci dépendent : une consommation minima de campêche et la conservation indéfinie du bain de teinture.

Pour préparer le bain de teinture, on mélange dans un tonneau de 200 litres : 35 litres extrait de campêche 30° B. et 1 kilogramme de sel de soude préalablement dissous, puis on complète à 200 litres avec de l'eau bouillante.

On monte, une fois pour toutes, la cuve de teinture en y introduisant la quantité d'eau suffisante pour bien couvrir les roules inférieurs ; on chauffe et y ajoute 50 litres de la préparation de campêche ci-dessus. Pour chaque pièce qui passe, on nourrit le bain avec 5 litres de la même préparation.

Pendant toute la durée du travail, le bain de teinture doit être maintenu à la température de l'ébullition. Les tissus teints restent entassés sur wagonnets jusqu'au lendemain. Pendant ce repos, la teinture s'achève sur le tissu, en fixant la matière colorante entraînée pendant le court passage dans la cuve de teinture.

Le rinçage et l'exprimage final des tissus teints se font généralement sur un squeezer à 3 cylindres avec injecteurs d'eau. On sèche ensuite sur sécheuse à cylindres chauffés par la vapeur.

Pour résumer, je dirai que, par ce procédé, neuf personnes, dont cinq hommes et quatre gamins, peuvent teindre, en dix heures, de 18.000 à 20.000 mètres de tissus moyens. Mais, pour une telle production, il faut prévoir deux appareils de séchage avec chacun son foulard accouplé. Si on ne marchait qu'avec une seule hot-flue, on ne pourrait produire que 100 pièces environ dans une journée de travail.

Malgré les interruptions nécessaires pour le repos, sur mordant et sur campêche, la marche reste continue puisque les pièces restent cousues bout à bout jusqu'à la fin, sauf pour chaque changement de wagonnet : soit une couture à refaire par 20 ou 25 pièces.

La consommation de drogues, pour la teinture de 10 kilogrammes de coton en noir intense est d'environ :

3 litres pyrolignite de fer à 16-17° B.
120 grammes de chaux vive :
950 — d'extrait de campêche 30° B. ;
35 — sel de soude Solvay.

On peut dire qu'elle est réduite à son extrême limite, puisque rien ne se perd.

La nuance ainsi obtenue est bien uniforme et exempte de stries.

Je dirai encore que les établissements qui disposent d'étendages pour sécher les pièces sur mordants, peuvent se dispenser de machine à sécher (hot-flue ou accrocheuse). Il leur suffira d'acquérir les machines de la figure 3, pour pouvoir faire du noir au campêche, dans les meilleures conditions.

Paris, le 8 novembre 1909.

P. MONTAVON.

ETUDE DE LA REACTION DE SCHIFF ET DE LA MATIÈRE COLORANTE A LAQUELLE ELLE DONNE NAISSANCE

Par H. DAMIANOVICH (1)

I

Généralités sur la réaction de Schiff : historique. — L'action des aldéhydes sur la rosaniline a été découverte par Lauth, en 1861, qui, l'appliquant à la fuchsine, avait obtenu les matières colorantes violettes et bleues portant son nom, et connues aussi sous le nom de violet et bleu à l'aldéhyde. (Voir LEFÈVRE, *Traité de matières colorantes organiques artificielles*, vol. II, p. 967.)

Gattermann et Withmann avaient préparé, avec la paraldéhyde, un bleu pareil, lequel, d'après leurs analyses, correspondait à la formule Cl — C = ($C^{10}H^7N$). En soumettant cette couleur à la distillation sèche, ils obtinrent une triquinaldine ($C^{20}H^9N^3$).

Comme nous le verrons, Hugo Schiff avait étudié l'action de l'aldéhyde œnanthique sur la rosaniline. D'après Seyewetz, et en raison du nombre limité d'applications obtenues par ces matières colorantes au commencement, on ne connaissait rien de certain sur sa constitution.

Le mémoire de H. Schiff fut présenté à l'*Académie des sciences de Paris* (*Comptes rendus* 1865, p. 45).

Son étude de l'action de l'aldéhyde œnanthique sur l'acétate de rosaniline parut aussi dans les *Comptes rendus*.

Dans un deuxième mémoire, il examine l'action des aldéhydes de la série cyclique sur le bisulfite de rosaniline en solution sulfureuse et il décrit les résultats obtenus (voir *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 182).

Par la suite, Schmidt, dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1881, fit paraître une étude relative à l'action qu'exercent quelques composés organiques sur le réactif fuchsinesulfureux, c'est-à-dire sur une solution de fuchsine décolorée par SO^2. Afin d'établir jusqu'à quel point, cette réaction est caractéristique des aldéhydes, cet auteur soumet une grande quantité de composés à l'action de ladite solution. L'aldéhyde, la paraldéhyde, l'aldéhyde propionique, le furfurol, les aldéhydes benzoïque, salicylique et le chloral donnent facilement la coloration violette. Les aldéhydes valérique et œnanthique la produisent moins rapidement; il en est de même pour le chloral butyrique et l'acroléine. L'hydrate de chloral ne donne pas de coloration.

Ce même auteur affirma aussi que l'acétone ordinaire donnait la réaction de Schiff, mais Villers et Fayole, Denigès démontrèrent après, l'inexactitude de cette affirmation, en opérant avec la propanone pure, libre de toute aldéhyde éthylique.

(1) Extrait d'une thèse pour le doctorat en chimie. Buenos-Ayres, 1909.

Urbain fait remarquer que généralement la recoloration de la fuchsine, décolorée par SO^2 au moyen des aldéhydes, est considérée comme une régénération de la fuchsine (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1896, t. XV-XVI, p. 155). Ceci est une affirmation qui, à cette époque, était loin d'être prouvée théoriquement et pratiquement, et sur laquelle, jusqu'à présent, on n'a pas fait d'étude qui la confirme d'une façon définitive. En effet, Schiff, lorsqu'il expose ses idées sur la nature desdites condensations, ne fait intervenir SO^2 que comme un agent de décoloration, sans en tenir aucun compte.

Le colorant violet formé par l'action des aldéhydes sur la fuchsine décolorée par SO^2, contient du soufre, ce qui semble avoir échappé à cet auteur.

Urbain soutient aussi qu'avec l'aldéhyde éthylique, on obtient le bleu indiqué par Lauth.

Cette affirmation est équivoque, puisque ce colorant bleu a été obtenu par Lauth, en traitant la rosaniline par l'acide chlorhydrique et l'aldéhyde éthylique, sans l'intervention de l'anhydride sulfureux.

Ces deux matières colorantes sont très distinctes, car l'une contient des groupes sulfoniques qui lui communiquent un caractère purement acide, ainsi que la propriété de pouvoir être combinée avec des colorants basiques, tels que la fuchsine ; tandis que l'autre ne renferme pas de groupes sulfoniques, et, par conséquent, elle manque des propriétés fondamentales, que les groupes salifiables communiquent à toutes les matières colorantes.

Relativement à la manière de se comporter du chloral et de l'hydrate de chloral, Urbain est d'accord avec les arguments de Schmidt ; le premier de ces composés produit une coloration avec le réactif de Schiff, tandis que le deuxième n'en produit pas. Par cette raison, il est difficile de mettre en évidence la coloration au moyen du chloral (parce que ce dernier s'hydrate facilement).

Cazeneuve (*Bull. Soc. chimique*, 1896, p. 723) croit avoir trouvé, dans la réaction de Schiff, le moyen de distinguer aisément la fuchsine acide de la fuchsine ordinaire.

D'après ses expériences, la première ne donne pas la réaction de Schiff, mais produit seulement une faible coloration rosée lorsqu'on ajoute une aldéhyde à la solution sulfureuse incolore. Se basant sur ceci, il critique Lefèvre d'avoir dit que ces deux fuchsines se comportent d'une façon *identique*, sous l'action du réactif de Schiff.

Cazeneuve fait aussi allusion aux appréciations d'Urbain relativement à l'action des aldéhydes sur la fuchsine, décolorée par SO^2.

Lefèvre fait remarquer qu'il n'a jamais affirmé que la fuchsine ordinaire et la fuchsine acide se comportent d'une façon identique par rapport au réactif de Schiff; en effet, il suffit de lire son *Traité des matières colorantes*, pour constater, que Cazeneuve cite le texte, en termes différents.

Mais Lefèvre n'insiste pas sur cette interprétation du texte et affirme catégoriquement que Cazeneuve est dans l'erreur en disant que la fuchsine acide ne donne pas la réaction de Schiff, et que, en se plaçant dans des conditions spéciales, comme le fait cet auteur, on arriverait à ne pas obtenir de la fuchsine acide, la réaction.

Cependant, d'après Lefèvre, même dans ces conditions spéciales, on arrive à faire apparaître la couleur, en augmentant la dose d'aldéhyde.

En outre, se plaçant dans des conditions spéciales, on peut empêcher totalement la recoloration dans le cas de la fuchsine ordinaire ; pour ceci, il suffit de tripler ou quadrupler la quantité de bisulfite.

Le même auteur fait des objections sur l'interprétation, donnée par Urbain et Cazeneuve, de la réaction de Schiff (Lefèvre, *loc. cit.* et *Bull. Soc. chimique*, 1897).

Le dernier paragraphe du mémoire de Schiff ne se rapporte guère à l'action des aldéhydes sur la fuchsine décolorée par SO^2, sinon à l'action découverte par Lauth.

Certes, Schiff, dans un paragraphe qui précède celui-ci, et que Lefèvre ne signale pas (*Comptes rendus*, t. LXI, pp. 45 et 295), fait allusion aux matières colorantes découvertes par Lauth, lesquelles sont tout à fait distinctes de celles obtenues par l'action des aldéhydes sur la fuchsine décolorée par SO^2, car ces dernières contiennent du soufre dans leur molécule (à l'état du groupe salifiable SO^3H), tandis que les premières ne renferment pas cet élément.

A ces observations de Lefèvre, Cazeneuve répondit dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 5 février 1897.

Il répéta ses expériences et confirma sa précédente affirmation, c'est-à-dire que la fuchsine acide se recolore au moyen de l'alcool pur; ceci est un fait qui, d'après lui, n'a pas été remarqué par Lefèvre.

Lefèvre maintint son affirmation en disant que ladite fuchsine donne la réaction de Schiff et que Cazeneuve, d'expériences exactes, a tiré des conclusions qui ne le sont pas, puisque, se mettant dans des conditions particulières, dans lesquelles il n'obtient pas la coloration par la fuchsine acide, il affirme l'inaptitude de celle-ci à la coloration, en présence des aldéhydes.

Cette discussion entre Cazeneuve et Lefèvre a été suspendue jusqu'à présent, mais nous verrons ci-après qu'il existe des motifs puissants en faveur des affirmations du dernier auteur.

En 1901, dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, parut un mémoire de Prud'homme intitulé : *Nouvelles Matières colorantes à fonctions acides*, dans lequel il décrit la méthode générale, qui consiste à traiter des colorants avec des groupes aminogènes en liqueur acide, par un mélange d'aldéhyde formique et de bisulfite de sodium; il l'applique aussi à plusieurs colorants, parmi lesquels figure la fuchsine.

La méthode qu'il suit est toute pareille à celle qui a été employée par Schiff pour sa réaction, seulement elle diffère de celle-ci par les quantités

d'acide sulfurique, bisulfite, aldéhyde et fuchsine employées.

Prud'homme décrit particulièrement les propriétés générales du colorant violet dérivé de la fuchsine (voir Prud'homme, *loc. cit.*).

En ce qui concerne les colorants tirés des différents composés auxquels il applique sa méthode (fuchsine, safranine, etc.), il établit que : le grand défaut de tous ces colorants est qu'ils se décomposent avec une perte de SO^2, lorsqu'ils sont traités, à l'ébullition, par un acide minéral.

Le même auteur remplace plus tard l'acide sulfureux par l'acide hydrosulfureux, et obtient des colorants différents des précédents. Les solutions de fuchsine ordinaire, aussi bien que celles de fuchsine acide, décolorées par l'hydrosulfite de sodium, donnent des nouvelles matières colorantes quand on les soumet à l'action d'un acide et du formol à chaud. Il a constaté, en outre, que les mêmes solutions additionnées d'acide minéral et d'hydrosulfite, et chauffées ensuite sans addition d'aldéhydes, produisent des matières colorantes rouges distinctes des primitives.

Pour remplacer le réactif de Schiff, Prud'homme en propose deux : l'un d'eux à base d'hydrosulfite, au lieu de bisulfite, et l'autre dans lequel on substitue à la fuchsine ordinaire la diazofuchsine.

N° 1.

Eau	100
Fuchsine 1 p. 1000	15
Hydrosulfite 1 p. 1000	1
Acide sulfurique	1

N° 2.

Eau	100
Diazo-fuchsine	15
Hydrosulfite	1
Acide sulfurique	1

N° 3 (Réactif de Schiff).

Eau	100
Fuchsine 1 p. 1000	14
Bisulfite 34° B.	5
Acide sulfurique	1

Si à 10 centimètres cubes de ces trois solutions, on ajoute une goutte d'aldéhyde, on obtient une coloration, immédiate dans les deux premières, et minime dans celle de Schiff : avec l'aldéhyde benzoïque, cette dernière solution ne donne rien, tandis que celles de Prud'homme donnent immédiatement un résultat. On constate, avec la fuchsine acide, que les n°s 1 et 2 donnent une coloration rapide (surtout le n° 1), alors que le réactif de Schiff reste presque insensible.

D'après ces études de Prud'homme, on voit que la fuchsine acide décolorée par SO^2 est susceptible de produire les matières colorantes rouge violacé qui caractérisent la réaction de Schiff, ainsi que Lefèvre l'avait soutenu, dans sa discussion avec Cazeneuve. Par suite du peu de sensibilité du réactif de Schiff par rapport à celui de Prud'homme, il n'est pas étonnant que, dans des conditions spéciales de dilution, on n'obtienne pas la coloration avec la fuchsine acide ; dans ce cas, nous nous abstenons d'affirmer, ainsi que le fait Cazeneuve, qu'elle ne la donne pas, et à plus forte raison d'établir des hypothèses à ce sujet.

Il a été aussi remarqué que, par l'action de la chaleur, la formation des matières colorantes violettes s'active considérablement, mais, comme nous verrons ci-après, il ne convient pas de dépasser une certaine température, car on est exposé à provoquer la décomposition.

En résumé, la série des nouveaux colorants découverts par Prud'homme s'obtient au moyen des trois réactions suivantes :

1° Les solutions de fuchsine ordinaire ou de fuchsine acide décolorée par l'hydrosulfite de sodium en présence de petites quantités de SO^4H^2 donnent, par l'action de la chaleur, des matières rouges différentes de celles des fuchsines primitives ;

2° Les solutions de fuchsine ordinaire ou de fuchsine acide décolorées par l'hydrosulfite de sodium et SO^4H^2, donnent, par l'action des aldéhydes, des matières colorantes rouge violacé ;

3° Les solutions de diazofuchsine décolorées par l'hydrosulfite de sodium SO^2H^3, donnent, par l'action des aldéhydes en général, des matières colorantes violettes. Avec l'aldéhyde benzoïque on obtient un composé bleu soluble, s'il s'agit de la fuchsine acide.

Ces réactions de Prud'homme ont été examinées par Nœlting dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1904, p. 171.

Ce bref exposé historique de la réaction de Schiff suffit pour nous révéler que, s'il est certain qu'elle a préoccupé beaucoup d'investigateurs depuis l'année 1865, date à laquelle elle fut observée, pour la première fois, par Schiff, jusqu'au dernier travail de Prud'homme, il n'est pas moins vrai que l'on n'a pas établi, d'une façon définitive, la théorie de la réaction et la constitution des matières colorantes qui se forment par elle.

En effet, à l'époque où Schiff l'avait observée pour la première fois, il n'existait aucune étude d'ensemble sur la constitution et les propriétés des matières colorantes, lui permettant de l'appliquer au cas particulier du colorant violet ainsi obtenu ; on n'avait pas la moindre idée de la relation possible entre la constitution de certains groupements atomiques et la coloration des composés qui les contenaient. Par conséquent, on ne peut pas prétendre que celui qui avait découvert la réaction aurait pu déterminer, à cette époque, et d'une façon satisfaisante, la constitution desdits colorants.

Avant de formuler une théorie basée sur les connaissances générales devenues, pour ainsi dire, classiques, il convient de faire un examen rétrospectif des idées émises incidemment et relatives à la structure de la réaction.

Nous avons vu qu'Urbain assurait, d'une façon catégorique, qu'*en réalité il se forme des produits de condensation entre les aldéhydes et la rosaniline*, que le SO^2 ne décolore pas, mais sans se baser pour cela sur des considérations théoriques ni

sur des expériences qui confirment cette affirmation. Cazeneuve ajoute ensuite : *Ceci n'est qu'une hypothèse, qui doit être vérifiée par l'isolement et l'analyse de la couleur formée* : mais si ceci se confirme, l'inaptitude de la fuchsine pour donner la réaction de Schiff nous ferait croire que la condensation se réalise au point même où se produit la sulfocombinaison.

Par les études de Lefèvre et de Prud'homme, nous avons pu constater que cette affirmation de Cazeneuve était erronée, puisque la fuchsine acide donne la réaction de Schift, bien que moins énergiquement que la fuchsine ordinaire: nous sommes même autorisés à dire qu'il se base sur une hypothèse d'Urbain qui est dépourvue de tout fondement.

Dans cette même discussion, Lefèvre considère comme définitivement résolue la question de la constitution du colorant violet, puisqu'il reproche à Cazeneuve de se permettre de faire des hypothèses sans avoir lu les mémoires de Schiff, qui, d'après le même Lefèvre, avait déjà déterminé le sens de la réaction et formation du violet. Cependant, il n'en est pas ainsi, d'après ce que nous avons vu, car Schiff, dans lesdits mémoires, ne donne aucun renseignement qui puisse servir de base pour déterminer la constitution dudit *colorant sulfonique*.

En effet, cet auteur fixe spécialement son attention sur l'action de la rosaniline, sur l'aldéhyde œnanthique en solution acide, et écarte complètement l'étude du colorant violet acide et sulfoné, qui se forme dans la réaction qui porte son nom.

Dernièrement, Prud'homme fit une étude plus minutieuse de ce composé, dans le mémoire que nous avons mentionné.

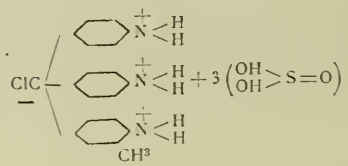
Sur cette étude nous ferons une remarque assez importante. Prud'homme considère le violet obtenu par l'action de l'aldéhyde formique sur la fuchsine décolorée, par un mélange de bisulfite de sodium et d'acide sulfurique, *comme une des nouvelles matières colorantes à fonctions acides*; vraiment ici Prud'homme oublie de citer Schiff, qui a véritablement découvert le colorant violet, quoiqu'il applique la réaction de ce dernier pour l'obtenir. Il est vrai que Schiff ne fit pas d'étude approfondie sur la constitution de ce colorant, mais il a été le premier qui ait fait sa synthèse en partant de la fuchsine.

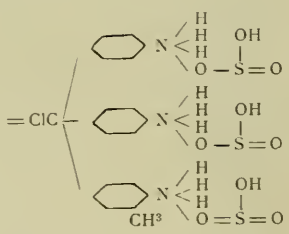
Prud'homme avait fait un pas en démontrant, par l'hydrogénation, que ledit colorant appartient toujours aux amines du triphénylméthane; en effet la formation de la leucobase stable par hydrogénation est une réaction caractéristique de ce groupe de couleurs.

Mais cette conclusion n'a rien d'extraordinaire, puisqu'en obtenant ledit composé de la fuchsine, on doit logiquement supposer qu'il appartient toujours au groupe du triphénylméthane, du moment qu'on ne le soumet pas à des actions assez énergiques pour le transformer complètement en un composé d'un groupe distinct, ou pour le diviser en d'autres composés de constitution plus simple, mais différente. Il faut démontrer qu'appartenant à la série du triphénylméthane, il possède une structure particulière qui le différencie nettement de la fuchsine, et pour cela l'hydrogénation et les autres réactions obtenus par Prud'homme ne suffisent pas.

Théorie de la réaction de Schiff. — Nous appliquons ici quelques considérations théoriques développées de l'étude physique-chimique et particulièrement l'ingénieuse conception de Richter et Rosensthiel, sur l'opposition de fonctions dans les colorants appartenant à la série du triphénylméthane. Nous considérerons les deux phases de la réaction : la première *de décoloration* de *la fuchsine par SO^2*, et la deuxième *de coloration* d'où proviennent les matières colorantes violettes.

Première phase : décoloration de la fuchsine par SO^2. — L'acide sulfureux ($SO^2 + H^2O$) agit à froid sur la fuchsine, comme il le ferait sur un sel de triamine, c'est-à-dire saturant les groupes NH^2 et rendant N, de trivalent, pentavalent.





La réaction est uniquement possible de cette façon, puisque l'acide sulfureux, se trouvant en présence d'un composé à fonction amine et à fonction éther (dérivé halogène appartenant à l'alcool tertiaire triamine : triphényl-carbinol) se fixe de préférence dans la fonction amine, saturant la basicité des aminogènes qui, dans le cas présent, se trouvent en position *para*, par rapport au carbone méthanique central. On ne peut pas admettre non plus l'action de l'acide sulfureux sur le noyau, car il est déjà connu que, pour obtenir les dérivés sulfoniques d'un noyau benzénique, il est nécessaire de faire agir l'acide sulfurique fumant à chaud.

D'autre part, on sait que, pour que les composés de triamine triphényl-méthane soient colorés, il faut qu'il y ait opposition de fonctions entre le radical qui remplace l'hydrogène situé en *para* par rapport au carbone méthanique central et le radical joint à ce dernier. Ensuite si, par un moyen quelconque, nous neutralisons la charge positive des aminogènes, ladite opposition disparaîtra, et avec

elle la coloration ; c'est justement ce qui se produit avec l'acide sulfureux qui neutralise la basicité des aminogènes, en faisant passer N de la tri à la pentavalence.

Il faut admettre alors que, dans la phase de décoloration, l'acide sulfureux ($SO^2 + H^2O$) agit sur les auxochromes azotés (NH^2) qui se trouvent en situation *para*, par rapport au carbone central.

Par l'action des alcalis, on arrive à détruire l'action neutralisante de l'acide sulfureux sur les aminogènes et à rétablir, en même temps, l'opposition de fonction et la coloration. Mais s'il existe trop d'alcali, il agit sur le radical négatif fixé au carbone central et l'opposition des fonctions cesse de nouveau, de même que la coloration.

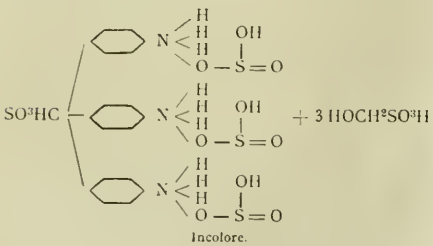
Aussitôt la neutralisation de la charge positive des aminogènes effectuée, l'acide sulfureux agit en remplaçant l'atome de Cl joint à la tétravalence du carbone méthanique, et donne lieu à la formation d'un bisulfite du composé incolore :

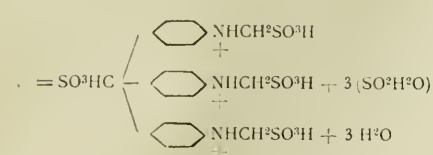
$$SO^3H - C \equiv (C^6H^4NH^2SO(OH)^2)^3$$

Deuxième phase : formation du violet. — En faisant agir l'aldéhyde formique sur la solution sulfureuse du composé incolore, il se combinera d'abord avec le surplus de l'acide sulfureux, pour donner un alcool sulfonique.

$$O = C < {H \atop H} + {OH \atop OH} > S = O = HOC < {H \atop H \atop O \atop HO} > S = O$$

lequel, à son tour, réagira sur celui-là et donnera du violet *para-tri-sulfoné* et le dessaisissement de l'anhydride sulfureux.





L'oxydrile du dérivé sulfonique se combine avec un des hydrogènes des aminogènes, et la chaîne latérale monosulfonique reste unie au nitrogène au moyen de la valence correspondante à l'oxydrile : en même temps se rétablit la trivalence et la stabilité du nitrogène, et consécutivement s'effectue l'élimination de l'anhydride sulfureux et de l'eau.

On remarquera que le composé coloré contient des radicaux opposés dans leurs fonctions (c'est-à-dire qu'il possède la bipolarité), le radical négatif SO^2H uni au carbone central et les radicaux ou chaînes latérales positives

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ N - CH^2 - SO^2H \end{array}$$

qui n'ont pas perdu leur basicité, parce que le groupe acide se trouve sous la forme spéciale de groupe méthasulfonique, s'unissant par conséquent au nitrogène par l'intermédiaire du groupe — C^2H.

En outre, le nitrogène passe de sa forme instable ou pentavalente à la forme stable ou trivalente, sous laquelle il fonctionne généralement comme auxochrome.

Ces considérations suffisent pour démontrer que la théorie permet d'interpréter la recoloration du composé incolore dérivé de la fuchsine ; nous allons examiner maintenant s'il est possible de faire la même chose en tenant compte de la nuance de la nouvelle matière colorante ainsi formée.

On sait qu'au fur et à mesure que le nombre des substitutions méthylées augmentent dans les aminogènes de la fuchsine, la teinte rouge primitive devient de plus en plus violacée, et va jusqu'au violet franc, quand la substitution est complète, comme dans le violet de méthyle. Dans le cas présent les groupes liés aux aminogènes ne sont pas précisément des groupes méthyléniques (CH^2) qui s'unissent par une valence au nitrogène et par l'autre au groupe sulfonique ; leur influence ne sera pas alors aussi énergique, mais elle suffira pour faire changer la couleur primitive de la fuchsine vers le violet. D'après cette même théorie, la nuance dudit colorant devra être rougeâtre, puisque le nombre des groupes méthasulfoniques est inférieur à celui des groupes méthyliques contenus dans le violet du méthyle ; en d'autres termes avoir une teinte violet rouge, intermédiaire entre la fuchsine et le violet méthyle. C'est justement ce que l'expérience démontre.

Quand la coloration se produit, on remarque un dégagement d'anhydride sulfureux et la transformation insensible de la teinte rouge en violet rougeâtre. Ceci fait croire que les groupes méthasulfoniques agissent successivement sur chacun des aminogènes et que l'opposition de fonctions s'établit d'une manière graduelle et insensible jusqu'à arriver au maximum.

Nous avons vu que Cazeneuve croit que la condensation s'effectue aux endroits mêmes où se fait la sulfocombinaison, car, d'après lui, la fuchsine acide ne donne pas la réaction de Schiff.

D'un autre côté, Lefèvre a démontré que ce dérivé sulfocombiné de la fuchsine produit bien la coloration caractéristique de la réaction de Schiff, ce qu'a confirmé, plus tard, Prud'homme ; et, d'autre part, il n'est pas logique de supposer que, l'anhydride sulfureux et l'aldéhyde agissant à froid, sur la fuchsine, ceux-ci se fixent dans les

centres benzéniques, alors qu'il existe des groupes aminogènes basiques.

D'après la théorie que nous venons de développer, la couleur violette formée dans la réaction de Schiff doit être complètement instable. En effet, les groupes sulfoniques se trouvent unis au nitrogène par l'intermédiaire des radicaux : CH^2, sous la moindre action (chaleur, par exemple) elle devra se transformer en colorant basique, avec élimination d'anhydride sulfureux et d'aldéhyde.

Le colorant basique formé diffère de la fuchsine primitive en ce qu'il contient un groupe sulfonique en remplacement de l'atome de chlore qui saturait la tétravalence du carbone méthanique central, se trouvant en présence du violet Schiff, qui renferme des fonctions acides, il devra se précipiter sous forme de combinaison insoluble, et ceci en supposant que ladite transformation soit certaine. L'expérience a confirmé d'une façon satisfaisante la précédente supposition ; certes, il suffit de chauffer la solution de violet formée, jusqu'à l'ébullition, pour remarquer, après le refroidissement, le précipité produit par la combinaison du colorant basique provenant de la décomposition du violet acide, avec une partie de ce dernier non décomposée.

Une combinaison identique à celle-ci s'obtient en faisant agir à froid la fuchsine sur le violet de Schiff. Nous basant sur les études de Seyewetz, nous devons admettre qu'elle est le résultat de la présence de groupes sulfoniques salifiables dans la molécule de ce dernier. Or, ce même auteur a constaté que, dans la combinaison de matières colorantes acides avec la fuchsine, si ces matières contiennent des groupes sulfoniques, une molécule de cette dernière se fixe pour chaque groupe sulfonique; donc, du moment que le violet contient, suivant la théorie, *quatre groupes sulfoniques*, il y aurait lieu de supposer qu'il se combine avec *quatre molécules de fuchsine*. Mais il existe des raisons fondamentales pour admettre seulement la fixation de *trois molécules*, ou du moins que s'il y a quatre molécules fixées, le composé ainsi formé deviendrait si instable qu'il aurait tendance à perdre cette *dernière molécule* et à se transformer en un composé plus stable et capable de fixer seulement trois molécules.

Quelques exemples nous feront voir le peu d'affinité représentée par la tétravalence du carbone central des dérivés du méthane; par exemple, dans les trois composés suivants :

$$H^3 \equiv CCl \qquad H^5C^6 - \overset{\overset{H^2}{\|}}{C} - Cl \qquad (C^6H^5)^3 \equiv CCl$$

la facilité de réaction du chlore augmente du premier au dernier, c'est-à-dire, au fur et à mesure que la complexité moléculaire croît. Le triphénylméthane chloré, à l'air humide, se transforme en triphénylcarbinol. Dans ce même chlorure, le Cl est remplacé facilement par H et le triphénylméthane est régénéré.

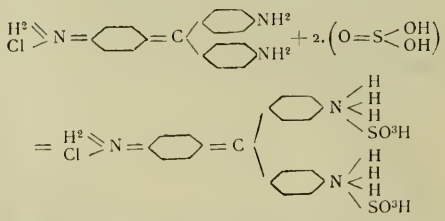
Par suite de ces faits, Rosensthiel affirme qu'au fur et à mesure que la molécule se complique, la tétratomicité de l'hydrogène du méthane devient instable (voir, à ce propos, Werner, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, p. 405).

Toutes ces considérations nous amènent à pouvoir admettre que, dans la réaction de Schiff avec la fuchsine, les trois groupes sulfoniques opèrent seulement unis aux aminogènes par l'intermédiaire du radical CH^2, et que si le groupe sulfonique, uni à la tétravalence du carbone central, est capable de fixer une molécule de fuchsine, il le ferait d'une façon très faible.

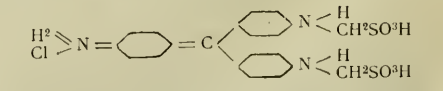
Cette théorie du phénomène de combinaison du violet de Schiff, avec trois molécules de fuchsine a été confirmée par l'expérience, ainsi que nous le verrons plus loin.

Essayons maintenant d'expliquer le mécanisme de la réaction de Schiff, en nous basant sur la formule Fischer-Nietzki-Schmidlim.

Ces auteurs supposent qu'au moment où la base rosaniline incolore passe à l'état de sel coloré par l'action d'un acide, un des centres aminophénylés prend une structure particulière et essentiellement distincte de celle des deux autres centres qui contiennent le nitrogène formant partie du groupe NH^2. Il faut admettre alors que, dans la phase de la décoloration, deux molécules de SO^2 se fixent dans les NH^2 des uniques groupes aminophénylés qui exercent des fonctions similaires, en rendant le nitrogène de trivalent, pentavalent, ainsi que nous l'avions dit à propos de la formule de Rosensthiel; la réaction serait donc :



Sur ce composé incolore assez hypothétique, et dont l'absence de coloration ne peut être interprétée d'une façon certaine par le simple examen de sa formule, l'alcool sulfonique, provenant de l'action de l'aldéhyde formique, agirait sur l'acide sulfureux, donnant lieu à la formation du violet. Les groupes méthasulfoniques se fixeraient dans les deux aminogènes sur lesquels avait agit premièrement le SO^2, puisque ce sont ces derniers les seuls qui se trouvent dans des conditions identiques, et le corps formé serait :



En outre, il y a impossibilité d'admettre la fixation d'un autre groupe sulfonique en remplacement de l'atome de Cl appartenant au troisième noyau, parce que la basicité de l'aminogène du noyau se trouve complètement saturée par l'acide

chlorhydrique, qui agit sur la rosaniline incolore pour la transformer en fuchsine.

Celle-ci, sur le colorant violet, produira une combinaison qui contiendra seulement *deux molécules* de la fuchsine et aussi du chlore.

Il en résulte donc qu'en adoptant la formule Fischer-Nietzki-Schmidlim, nous sommes obligés d'accepter la fixation de *deux molécules de fuchsine* seulement pour le violet formé dans la réaction de Schiff, tandis que celle de Rosensthiel nous amène à admettre la fixation de *trois molécules* dans les mêmes conditions.

Ceci constitue une différence théorique assez importante, que l'expérience pourrait résoudre sans de grandes difficultés.

La confirmation des théories précédentes sera traitée dans la partie expérimentale de cette étude.

Mais, avant de finir avec la théorie de la réaction de Schiff, examinons ce que dit Prud'homme relativement à l'interprétation de la formation des matières colorantes, qu'il a obtenues en appliquant la méthode de Schiff à certains colorants générateurs ayant des aminogènes libres, parmi lesquels il comprend la fuchsine. Cet auteur désigne la formation desdits colorants par les équations suivantes :

$$1^{\circ} \qquad CH^2O + SO^3H^2 = CH^3 < \begin{matrix} SO^2H \\ OH \end{matrix}$$

$$2^{\circ} \quad RNH^2 + CH^2 < \begin{matrix} SO^3H \\ OH \end{matrix} = R - N < \begin{matrix} CH^2SO^3H \\ H \end{matrix} + H^2O$$

et après il dit que cette formule est parallèle à celle de l'hexachlorométhylèneaniline, qui s'obtient par l'action de CH^2O, en présence de HCl sur l'aniline :

$$C^6H^5N < \begin{matrix} CH^2Cl \\ H \end{matrix}$$

De plus, d'après cet auteur, « le grand défaut de tous ces colorants est leur décomposition, avec dégagement de SO^2, par l'ébullition avec un acide minéral. Le groupe SO^2H ne se trouve pas fixé d'une façon directe au noyau benzénique mais bien par l'intermédiaire de l'aminogène. L'acide sulfureux dosé correspond à une molécule pour chaque NH^2 ».

Ainsi que nous l'avons dit ci-dessus en se basant sur les études de Rosensthiel, sur la constitution des sels de rosaline, et la loi de Richter-Rosensthiel sur l'opposition de fonctions, on arrive aussi à considérer les groupes méthasulfoniques comme unis aux aminogènes, avec l'énergie chimique suffisante pour fixer les molécules correspondantes de fuchsine, mais d'une façon assez instable pour s'éliminer à l'ébullition, *sans l'intervention d'un acide*, en donnant lieu à la précipitation du colorant basique formé avec la partie de violet qui n'est pas encore décomposée.

Traduit de l'espagnol par P. S.

(*A suivre.*)

LA RECHERCHE TECHNIQUE ET LES INDUSTRIES TEXTILES

Par W. P. DREAPER (1).

Les rapports de la science et de l'industrie sont l'objet d'une attention croissante.

L'auteur se propose de donner un résumé des opinions et des propositions récentes relatives à l'éducation des chimistes industriels et de discuter l'état actuel de la recherche technique dans sa contrée, plus particulièrement au point de vue de l'industrie textile. Il s'exprime en ces termes :

La déconsidération de nos écoles, qui a été si répandue parmi nos industriels, a progressivement fait place à une indifférence générale. La valeur de ces écoles exercera probablement dans la suite une grande influence sur le monde industriel et sur l'avenir des industries qui dépendent des applications de la science.

Il n'existe aujourd'hui aucune comparaison pour les services rendus en Amérique par les meilleurs étudiants, qui sont généralement engagés par les principaux industriels éclairés. Les conditions de l'engagement sont également différentes de ce qu'elles sont sur le Continent. En Allemagne, les chimistes, après leurs études universitaires (qui peuvent les conduire au voisinage de la trentaine), débutent, dans un grand nombre de cas, avec un faible salaire. Mais il faut reconnaître qu'ils sont plus directement intéressés aux perfectionnements qu'ils apportent, soit par une rémunération directe soit par une participation aux bénéfices résultant de leurs travaux.

L'industriel est évidemment le mieux placé pour engager, avec un bon collaborateur, une recherche industrielle, cette branche difficile et complexe de la recherche générale qui nécessite une connaissance encyclopédique de la science et une patience infinie.

En raison de cette éducation et de ces conditions, le chimiste occupe sur le Continent une haute situation sociale. Cela est un facteur important et fait que les meilleurs des étudiants sont attirés dans cette voie. Dans ce pays, il semble, d'après l'opinion générale, que nos écoles sont fréquentées par des étudiants médiocres.

En écrivant ces lignes, j'ai noté les récents commentaires du professeur Tilden sur ce sujet (*J. S. C. I.* v. 28, p. 173). Il dit : « Beaucoup de soi-disant chimistes industriel sont des gens d'une instruction et d'une habileté inférieures, qui, dans la plupart des cas, ne trouveraient une situation médiocre dans aucune profession.» Sir W. Ramsay (*ibid.*) assure à la même occasion, que, dans cette contrée, les chimistes ne sont généralement que l'équivalent des élèves sortis des Polytechnikum en Allemagne. Ils ne feront pas de recherches quand ils entreront dans la vie commerciale, mais deviendront des routiniers, vérifiant les matières brutes et les produits terminés. Le chimiste de recherche est formé par les universités « où il a appris à travailler avec méthode, et peut aisément remplacer un praticien pour un problème théorique ».

L'élite des jeunes gens de la classe moyenne de ce pays embrasse d'autres professions, de sorte que les partisans de la science ne sont pas représentés dans les hautes situations de l'État, et que leur influence ne se fait pas suffisamment sentir.

Nécessité de la recherche. — Il est remarquable que même aujourd'hui nous n'avons pas d'opinion sur la

(1) *J. Soc. Dyers and colour.*, 1909, p. 128. Nous donnons cette étude comme suite de l'important travail de M. Meldola, publié dans cette Revue (septembre et octobre 1909).

valeur générale de nos écoles. Cela tient peut-être aux conditions ci-dessus et à la façon dont le travail est dirigé. Par exemple, le président de l'Association des Institutions techniques (*The Times*, Feb. 6 th 1909) dit, dans son rapport annuel, qu'il ne regarde pas la recherche comme un élément nécessaire et désirable de l'éducation des étudiants. Il déclare que les innovations ne seront jamais l'œuvre d'un homme médiocre. La culture de l'habileté inventive n'est pas faite pour l'étudiant en général, mais pour celui qui possède des dispositions exceptionnelles à cet égard.

Si l'on adopte cette manière de voir, l'industriel reconnaîtra qu'il est dupé lorsqu'il prend dans ses usines un étudiant quelconque et que cela tient à l'éducation actuelle.

Personnellement je suis enclin à désapprouver cette façon de juger l'utilité de la recherche pour l'étudiant ordinaire, je crois qu'il serait profitable pour lui d'être mis en contact intime avec un travail de recherche. Si nous admettons qu'une entreprise doit être dirigée par les capacités de l'étudiant, un tel argument paraît indiquer un état de choses qui discrédite le pays en général et aussi le système actuel, d'après lequel les étudiants sont sélectionnés dès les premières étapes de leur éducation.

Je pense que des chimistes ou ingénieurs chimistes largement instruits, aptes à affronter les exigences de notre vie industrielle, sont absolument indispensables et qu'ils seraient utiles pour la recherche nécessaire à l'industrie textile. Si de plus ils peuvent prolonger leurs études et consacrer quelque temps à une recherche, ils acquerront « l'habitude de la recherche » ; et plutôt cela sera reconnu, mieux cela vaudra pour tous.

Il est donc indispensable que dans nos écoles l'étudiant soit dirigé du côté de la recherche, qui lui sera précieuse pour son entrée dans le monde industriel. Les autorités ne sont pas du tout persuadées de l'utilité de ce projet. Les écoles ont une tendance générale, et à première vue peut-être naturelle, à compter sur les industriels, je crois qu'elles pourront attendre longtemps si elles se fient à ce genre de ressources.

En 1904 (*Chem. News*, vol. 89, p. 230) j'indiquais que l'on pourrait trouver une origine de ressources totalement différentes, parmi les vieux étudiants et parmi ceux qui se sont déjà occupés de la recherche industrielle. Ces personnes ont en effet l'occasion unique de se trouver en contact intime avec les conditions qui permettent de voir ce qui est profitable ou non aux travaux de recherche dans les écoles.

Quant à la façon dont la recherche peut être enseignée dans les écoles, six méthodes au moins ont été proposées ou sont actuellement mises en vigueur. Ce sont les suivantes :

a) Nomination de professeurs de recherche;
b) Création d'associations scolaires industrielles;
c) Création d'associations scolaires de recherche;
d) Créations de conseils de recherche;
e) Recherches d'après les conseils des industriels;
f) Stage à l'entrée dans le monde industriel.

Examinons en détail ces différentes propositions :

a) Il y a peu de chose à dire sur cette méthode bien connue, récemment mise en œuvre dans le collège de Bradford. On ne peut que souhaiter le succès du projet et espérer qu'une grande amélioration résultera de cette première étape:

b) *Associations scolaires industrielles.* — C'est là une idée américaine, qui recevra un essai impartial de l'autre côté de l'eau. Il est intéressant de rapporter ce que le professeur Kennedy Duncan, le créateur de cette méthode, dit de son récent développement.

« Le projet est susceptible d'une extension considérable. Les industriels sont si partisans de ce projet, qu'ils ont maintenant donné leur concours, par lequel ils subventionnent annuellement l'étudiant de 400 livres pour ses dépenses, et acceptent de lui donner une part de tous les profits pouvant résulter de son travail. »

On ne peut imaginer pour l'étudiant de meilleures conditions, et il n'est pas douteux que, sous la direction de son auteur, ce projet ne soit mis à l'épreuve dans les conditions les plus favorables. Il n'existe encore rien de semblable dans notre pays. Suivant des indications récentes, il sera peut-être mis à l'essai à l'Université de Birmingham.

Il est intéressant de comparer ces subventions pour un ancien étudiant s'occupant de recherche, avec les encouragements généralement offerts par nos industriels à ceux qui entrent dans leurs usines comme chimistes.

c) *Associations scolaires de recherche.* — Elles ont fonctionné ces dernières années dans quelques écoles. Les résultats obtenus ne sont pas d'une nature très encourageante, si l'on en juge par ce qui en a été publié.

Un tel projet, s'il était adopté sur quelque échelle, exigerait, pour être mis en œuvre, un supplément de ressources; c'est là, je crois, ce qui manque. Le professeur Kipping assure que « la nature de l'éducation donnée dans nos universités contribue pour une large part au succès dans la recherche ».

d) *Conseils de recherche.* — J'ai dit tout d'abord que l'objet de notre réunion était d'étudier les conditions spéciales à ce pays.

Le projet est le suivant (*Chem. News*, 1904, p. 230; *Nature*, 1908, 29 Febr.) :

1° Dans chaque école technique ou scientifique, il peut être fondé un conseil de recherches, composé de professeurs, avec, s'il est possible, quelques anciens étudiants comme membres honoraires.

2° Tous ceux qui sont passés par l'école (ou d'autres dans certaines conditions) seraient invités par le conseil à soumettre toutes les idées de recherche qui leur auront été suggérées au cours de leurs travaux, et qu'ils n'auront pas eu le temps d'éclaircir par eux-mêmes.

3° De cette façon le conseil instruirait les plus anciens des étudiants et, par leur intermédiaire, pourrait leur faire prendre contact avec le monde extérieur. Sous une telle direction, les étudiants commenceraient des recherches en menant la partie expérimentale de leur travail sous la direction du conseil et dans des conditions bien déterminées.

4° Si les résultats obtenus étaient satisfaisants, ils seraient publiés en collaboration, par l'instigateur et par l'étudiant.

5° Pour le profit de tous les étudiants, il serait organisé dans la classe du professeur des réunions dans lesquelles on indiquerait le but et le progrès de la recherche, sans qu'il soit nécessaire de le discuter.

De cette façon le technicien pourrait trouver un collaborateur. Le bureau de contrôle garantirait la qualité du travail et le conseil de recherche serait un intermédiaire entre l'étudiant et le technicien.

Je résumais la situation en ces mots : « Nous avons par conséquent, d'une part, des étudiants à cours de travail original, de l'autre, des praticiens inaptes à conduire un tel travail, plutôt par manque de temps que d'idées, et, beaucoup au-dessus d'eux, le professeur empêchant qu'on ne détourne les idées de l'industriel. De tout cela résulte l'exclusion du professeur dont le concours s'exercerait dans une fausse direction » et « les professeurs ne possèdent pas en général l'expérience technique nécessaire pour ce genre de travail ». Il était en outre indiqué qu'un travail de ce genre doit néces-

sairement être à même de donner à l'étudiant une impulsion dans une voie déterminée. Les remarques faites récemment par le professeur Kipping confirment cette manière de voir. Il dit : « Presque tous ceux qui font des travaux de recherche sont totalement éloignés de toute influence industrielle » et « celui qui s'occupe de science pure a peu de chance de résoudre un problème technique important, à moins d'un hasard ». Il est évident que de telles personnes sont mal placées pour initier les étudiants à des recherches de cette nature. La méthode proposée peut apporter des ressources satisfaisantes, et laisse l'esprit des anciens étudiants en relation avec leur vieux collège. Cela est certainement une bonne chose.

Le professeur Kennedy Duncan, considérant le projet au point de vue américain, paraît le juger avantageusement. J'ai reçu des chimistes industriels un bon nombre d'appréciations favorables; elles indiquent l'avantage du conseil de recherche sur le professeur de recherche au point de vue de la production générale, mais la valeur du projet sera due à l'origine de ses ressources.

Le docteur L.-S. Morrell (*J. S. C. I.* 1909, p. 177) a récemment donné son appui à cette ressource possible de sujets : « Il pense qu'il pourrait influer sur la recherche universitaire par les inspirations de ses chimistes industriels, de façon à obtenir des résultats avantageux pour la génération actuelle. »

Les anciens étudiants peuvent très bien travailler dans cette voie par leurs associations, et fonder d'après ce plan une association scolaire d'anciens étudiants pour la recherche.

e) *Recherches d'après les conseils des industriels.* — Si ce n'est dans une voie très générale, je ne crois pas beaucoup à une telle source d'indications, à moins que l'usinier n'ait une instruction équivalente à celle du chimiste ou de l'industriel éclairé. Le professeur Kipping a admis, avec certaines objections, que cette méthode serait examinée dans la discussion du rapport du collège municipal de Manchester, avec l'aide des industriels de l'endroit (Levinstein, *J. S. C. I.*, 1903, p. 845).

f) *Stage à l'entrée dans le monde industriel.* — Tous les stagiaires passeraient un certain temps dans le monde commercial, et cela ferait partie de leur instruction, mais ce n'est pas tout à fait l'idée exprimée ici. Le professeur Nichols n'est pas favorable à de semblables excursions. Il pense que les étudiants n'apprendront que des choses surannées. Le docteur Forster pense que « les professeurs devraient apprendre la technologie ». Par suite de son développement normal, la situation est devenue si complexe qu'aucun homme ni aucun service ne peut l'embrasser.

J'ai indiqué (*Nature*, Feb. 1908) que cela ne paraît correspondre en aucune façon à la nature pratique du passage dans nos écoles de médecine, et que c'est là une chose malheureuse. En pratique, ces obstacles ne peuvent être entièrement surmontés. Dans un récent discours, le docteur Beilby soutient le même point de vue. « Il faut donner au côté pratique le même genre de réalité que dans l'enseignement clinique de l'étudiant en médecine. » Il pense, pour atteindre ce but, à la collaboration active de délégués des industries que l'on doit apprendre aux étudiants. Dans les universités il est reconnu, en principe, que l'examen final comme la direction des études doit revenir aux praticiens de la profession correspondante. En dehors de l'Institut de Chimie je ne connais rien de semblable dans nos écoles scientifiques.

A côté de la divergence d'opinions sur la nécessité de la recherche pour l'étudiant moyen, il y a la question plus haute de son utilité générale qui ne fait aucun doute.

Dans cette voie, nous nous trouvons en face d'un principe, les écoles, avec lesquelles on ne peut lutter directement; mais je défendrai énergiquement la création de laboratoires techniques pour réaliser ces conditions de l'industrie moderne.

Quel serait le prix d'un tel établissement de recherche générale pour l'industrie textile, en comparaison du risque futur des conditions dont peut dépendre la principale industrie de cette contrée. Une dépense annuelle de 20.000 à 50.000 livres serait une faible prime d'assurance, si l'on envisage la matière de ce point de vue étroit. Nous n'espérons pas diriger le travail expérimental du monde : toute amélioration, quelle que soit sa provenance, doit être la bienvenue, mais nous devons veiller à prendre notre bonne part dans ce travail de novateur.

Recherche dans les usines. — Dans une entreprise moderne consacrée à l'industrie textile et à ses ramifications, en y comprenant la teinture et l'apprêt, il doit y avoir trois services pour le travail scientifique de l'usine : un pour la recherche, un pour le développement industriel, et un troisième pour le travail usuel, les analyses, etc.

Le premier peut être confié au laboratoire industriel central, ou même aux écoles. Cependant, ce travail, qui sera nécessairement de nature privée, concerne plutôt l'industrie elle-même.

Le second doit se trouver à l'usine même et avoir à sa tête un chercheur largement instruit, une sorte d'ingénieur-chimiste. Il se tiendra en rapport intime avec la section de mécanique et avec les autres sections.

On peut noter ici que des réunions des chefs de services des filatures, ayant pour objet de discuter l'accroissement de la production, deviendrait un facteur important pour les travaux. Commencées avec précaution, celles-ci réussirent très bien dans mon expérience. Si les directeurs ne disposent que de moments limités, la méthode n'en est que plus utile. Elle est fortement recommandée à ceux qui ne l'ont pas essayée.

Le troisième service sera constitué par un laboratoire, où des chimistes et analystes industriels s'occuperont des opérations journalières de l'usine et de leur contrôle.

On peut supposer qu'une institution technique, avec trois années d'étude, est seule apte à fournir aux industriels des chimistes pour ce troisième service. S'il en est ainsi, peut-être le secret en est-il perdu. Quoi qu'il en soit, le professeur Kipping est très affirmatif sur ce point, car il dit : « Nous n'espérons pas, tel un maître Jacques mal dressé, former une œuvre chimique pleine de succès, en face de la compétence résultant du long stage des spécialistes instruits dans l'art du chimiste et de l'ingénieur. »

Toute méthode de recherche dépendra, à l'école, de la nature et de l'origine d'un tel travail. Tout sujet de nature appropriée sera examiné. Au reste, cela n'est pas chose facile. Si les industriels ne désirent rien de plus que des chimistes d'usine, et les écoles actuelles leur en fournissent suivant leurs besoins, la question peut être facilement résolue. En l'absence d'une subvention d'Etat, il faudrait recourir à l'entreprise privée afin de faire face aux nécessités de la longue période d'étude. Il n'y a pas d'autre alternative. Si chaque maison dont le bénéfice annuel est supérieur à 10.000 livres subventionnait une école avec une association scolaire de recherche pour trois années, la question serait résolue, en ce qui concerne les écoles.

Il reste la question de l'éducation et du passage dans

l'école au point de vue des conditions de travail. Je donnerai les raisons suivantes en faveur de l'établissement de laboratoires techniques centraux, ou de stations expérimentales :

a) A l'école, les étudiants manquent de l'éducation et de l'expérience nécessaires à l'entreprise d'un travail de recherche d'une nature spéciale, et cela pour les raisons données par le professeur Kipping.

b) Les recherches seront tenues plus secrètes et mieux contrôlées par ceux dont l'intérêt financier est engagé.

c) Ces stations établiront une instruction idéale pour quantité de jeunes chimistes. Trois années dans une telle station remplaceront une période égale de recherche à l'école.

d) L'organisation d'un tel système agirait favorablement sur les relations professionnelles.

e) Cette méthode permettrait dans une grande mesure de remédier à la nécessité d'une subvention d'Etat pour la recherche, ce qui est important pour cette contrée, où pratiquement elle n'existe pas.

Je ne puis à cette occasion examiner le côté financier d'un semblable projet. Il y a évidemment beaucoup de façons de le résoudre.

Ce laboratoire central s'occuperait naturellement, entre autres points, des suivants :

1° Problèmes de recherche industrielle d'un intérêt technique général, avec ou sans l'aide de spécialistes;

2° Réunir les renseignements utiles sur les nouveaux procédés, etc. ;

3° Législation des brevets.

Il est intéressant de noter en passant que la méthode qui consiste à livrer des sujets de recherche n'est pas unanimement approuvée. Je citerai de nouveau le professeur Kipping. « S'il s'agit d'un problème scientifique qui concerne intimement tous les membres d'une grande industrie, quel procédé faut-il adopter ? Par leur journal technique, et comme une association représentant un capital dont je n'aimerais pas à risquer une devinette, sera-t-il offert une médaille de bronze, et s'il est possible une médaille d'argent, ou peut-être la somme extravagante de 20 livres, à la personne assez heureuse pour trouver une solution... Il est presque incroyable, dit-il, qu'un tel procédé soit adopté par une puissante organisation industrielle. »

Un tel projet serait réalisé de la façon suivante :

a) *Les écoles* se borneraient au côté strictement scientifique de la recherche, et trouveraient des sujets de travail auprès de personnes s'occupant de recherche industrielle et travaillant de préférence par l'intermédiaire d'une école de recherche.

b) Les *stations ou laboratoires techniques centraux*, dirigés de telle façon que les mieux qualifiés en assureraient le service, prendraient la recherche industrielle pour base de leur enseignement.

c) Les *recherches industrielles* seraient dirigées par des chimistes ou ingénieurs chimistes spécialement initiés à la recherche.

Le sujet a été exposé d'une manière générale, je me suis efforcé de rassembler rapidement les différentes propositions qui ont été faites jusqu'à présent.

Il en ressort que l'opinion généralement admise est que l'état de choses actuel n'est pas satisfaisant. Notre président insiste sur ce que « l'activité productrice des travailleurs scientifiques est l'un des premiers facteurs de tout développement national » et « le désir général d'apprécier la recherche ne doit pas être ici un sujet de profond étonnement » et « la recherche scientifique, comme toute autre branche de la culture humaine, est digne de l'hommage national ».

La société pourrait prendre l'initiative de nommer une commission pour examiner en détail l'état général de la recherche technique dans l'industrie textile et, s'il est possible indiquer les lignes générales des progrès à réaliser dans cette voie. Les autres industries en verront certainement le compte rendu avec intérêt.

Comme exemple de l'état actuel des choses et de la nécessité d'un aperçu général dans ce cas, je rappellerai les récentes observations du professeur Kipping au sujet de la recherche obligatoire dans les Instituts chimiques. En se plaçant uniquement au point de vue scolaire, il a négligé un facteur important dans ce cas.

Quelle est la recherche qui est si nécessaire ? Est-ce seulement la recherche académique faite aujourd'hui dans nos écoles ! S'il en est ainsi, où est la ressource nécessaire aux étudiants ? Les examinateurs l'accepteraient-ils comme originale ? Le professeur Kipping lui-même dit que la recherche doit être indépendante. Qu'est-il arrivé à ceux qui, entrés dans le monde industriel sans cette école de recherche, trouvent que leur travail est d'une importance telle qu'il ne peut être publié. Il faut se rappeler que, dans ce cas, les conditions sont différentes de ce qu'elles sont à l'école. Dans l'industrie la partie la plus importante d'un travail est la plus impossible à dévoiler. De cette façon l'industriel sera jugé d'après son travail le moins intéressant, tandis que l'universitaire sera jugé sur ce qu'il a fait de mieux.

Il y a un moyen, si je puis l'indiquer : mettre au besoin la discussion d'une recherche dans l'examen de l'Institut de Chimie. Laisser l'Institut refuser de « reconnaître » toute école où la recherche n'est pas faite par les étudiants de façon satisfaisante, même au point de vue soutenu par le professeur Kipping ; l'autre plan me paraît « mettre la charrue avant les bœufs ». Pourquoi les *méthodes* de recherches ne seraient-elles pas enseignées en classe.

Il est évident que les chimistes industriels ne peuvent admettre ces propositions sans une sévère protestation. Le fait est que le problème est examiné d'une façon restreinte. Il faut prendre un vaste aperçu de la situation générale, et adopter un projet qui résulte d'un accord général. Il sera admis avant tout, le personnel des écoles le comprendra et cela, je crois, est tout à fait compris ici, qu'une grande partie du travail de recherche ne sera pas divulgué ; et, les conditions qui régleront cela engageront sévèrement l'avenir. Ceci s'appliquera largement en ce qui concerne la recherche industrielle. A la longue, le travail des écoles donnera l'habitude de la recherche aux élèves, dans une bonne direction. C'est en cela qu'interviendrait l'aide des anciens étudiants qui ont quitté l'école. Mais à l'école, les conditions resteront toujours différentes de ce qu'elles sont à l'usine, l'une complétant l'autre — l'une étant la base de l'éducation de l'autre.

L'Institut de Chimie tiendrait un registre de ses occupations, ce qui montrerait s'il travaille dans une voie satisfaisante.

L'école de recherche est d'une grande utilité pour la prochaine génération. La recherche industrielle, par sa nature et ses exigences, lui sera très utile. Rien ne sera meilleur pour l'étudiant que ce qu'il apprendra dans ce travail, et, lorsqu'il entrera dans le monde industriel, l'école pourra dire qu'elle apporte sa contribution, ainsi du reste que l'étudiant.

Ce pays n'est pas le seul à examiner sa situation, ainsi qu'il résulte de l'extrait suivant du livre du professeur Duncan Kennedy. Il s'applique naturellement à l'Amérique : « Le petit industriel, qui, durant les cinq dernières années, a vu son existence devenir impossible, se demande pourquoi. Il attribuera cela à l'économie des

grandes entreprises et aux intrigues commerciales, ne sachant pas que cela est dû à l'application de la science pure que les trusts et les gros industriels ont déjà commencé d'apprécier. »

Cet exposé aura peut-être quelque avantage de ce côté de l'eau. En regardant ce miroir qui est fait pour nos cousins d'Amérique, nous pouvons évidemment nous y reconnaître nous-mêmes. Nous serons, d'un commun accord, avec le peuple qui, maintenant plus que jamais, offre des primes à la rapidité.

Sous son aspect général, l'industrie moderne est en voie rapide d'internationalisation, et chaque pays prendra certainement sa juste part de ce développement et de ce progrès commun, par la recherche.

Discussion.

Le Président (Gardner) dit que l'étude très suggestive de M. Dreaper traite un sujet sur lequel on a déjà beaucoup parlé durant l'année précédente, et sur lequel, à son avis, il reste toujours beaucoup à dire. Il aimerait avoir une définition précise de l'expression « recherche chimique ». Il tente lui-même de la définir « une investigation logique et originale inspirée par l'imagination, dirigée et directement contrôlée par un savoir spécial ». Si l'on accepte cette définition, le champ de la recherche est bien plus vaste que beaucoup ne sont décidés à l'admettre. Le terme servira parfois simplement à désigner le travail préliminaire effectué en vue d'une découverte utile et applicable, tandis que le chimiste pur ne considérera peut-être plus maintenant, comme autrefois, que toute chose qui porte en elle les éléments d'un succès commercial, n'est pas digne du nom de recherche chimique. Ces deux façons de voir étaient très partiales. La recherche les comprendra toutes les deux, avec quelque chose de plus. L'avis d'après lequel la recherche n'est pas indispensable à l'éducation des étudiants qui deviendront des chimistes d'usine est tout à fait inexact. Il en serait ainsi si l'on adoptait chacune des définitions qui ont été données de la recherche : mais cela ne peut se défendre si l'on accepte la définition proposée plus haut ; dans tout travail l'esprit d'investigation sera continuellement nécessaire, par exemple pour l'amélioration des procédés ou pour l'examen des résultats défectueux. Le plus souvent, une telle investigation exige, comme l'a indiqué M. Dreaper, un grand développement de l'habitude de la recherche et de l'intelligence.

Quant au projet de laboratoires centraux, de recherche technique, indiqué par M. Dreaper, il est facile de voir les grosses difficultés de sa réalisation. Tout d'abord cela suppose une haute organisation en ce qui concerne le commerce, et suppose aussi une association des intérêts ; les intérêts financiers des maisons particulières se trouvant en compétition et en opposition, cela serait difficile à concilier avec un tel laboratoire central. Dans les cas où se rencontrent cette grande organisation commerciale et cette union d'intérêts, on a déjà établi de semblables laboratoires centraux, ce qui est par exemple le cas de la teinture, et il est probable que ces laboratoires effectuent un travail de recherche important.

Personnellement, il n'admet pas qu'en Angleterre le travail de recherche se trouve dans l'état récemment indiqué par divers auteurs. Il existe un grand nombre de travaux que nous ignorons, pour la raison indiquée par M. Dreaper, que parmi les travaux de recherches industrielles qui ont beaucoup de valeur, très peu sont publiés, malgré l'immense avantage qui en résulterait pour notre industrie. Cependant, le devoir de toute grande école est certainement de participer à l'accroissement et à la publication de connaissances nouvelles.

Il est heureux de saisir cette occasion pour répondre aux attaques du professeur Kipping, relativement à l'attribution de prix, instituée par leur Société (1) pour la solution de problèmes techniques. Le professeur Kipping s'est entièrement mépris sur les conditions et l'objet de ce projet. Leur société a senti, d'une part, comme l'a fait remarquer M. Dreaper, qu'il se présente dans les usines un grand nombre de problèmes techniques, à des personnes qui n'ont ni le temps ni l'occasion de les étudier, et qui, s'ils étaient résolus, ne seraient peut-être pas directement utilisables par les usines dans lesquelles ils se sont rencontrés. D'autre part, il se trouve dans les écoles et dans les universités des étudiants désireux d'entreprendre une recherche chimique, mais à qui il manque un sujet de travail. C'est dans le but de rapprocher ces deux états de choses que le projet avait été conçu. Incidemment, il fut naturellement espéré que l'industrie procurerait des avantages relativement à des difficultés bien connues, et remédierait à certains besoins. Les critiques faites à l'attribution de médailles d'argent ou de bronze, pour la solution de problèmes dont la valeur sera des milliers de livres, sont déplacées ; les conditions du projet établissent d'ailleurs nettement qu'avant de communiquer son travail à la Société, l'auteur le ferait breveter, dans le cas où il aurait une certaine valeur. Les règlements sont spécialement établis en vue de protéger tous ceux dont la solution aurait une valeur commerciale. L'attribution d'une médaille ou d'un faible prix en espèces est plutôt une façon de faire savoir publiquement que le problème est résolu par telle personne, et d'honorer cette personne. Il pense que si le professeur Kipping était familiarisé avec la réalité des choses, il ne donnerait pas de semblables arguments.

M. J. C. Oxley confirme les remarques de M. Gardner sur l'institution du système de récompense de la Société. Le plus important n'est pas la rémunération immédiate que l'étudiant peut espérer, mais le fait que ce sera probablement pour lui le moyen de « mettre le pied à l'étrier ». Cela met l'étudiant de recherche en contact avec le commerçant, ce qui a certainement son importance. Quant au besoin d'étudiants bien instruits, il pense, comme M. Gardner, que tout étudiant ayant passé un temps suffisant dans une école technique, y compris au travail de recherche, est apte à obtenir une bonne situation. Il se trouvera toujours des industriels et des teinturiers qui voudront profiter de leurs services ; il y a vraiment pénurie de ressources en regard des demandes d'hommes largement instruits. Un autre point mentionné par M. Dreaper était la formation de comités de chefs de section. Cela lui paraît être une excellente idée, et il connaît des usines dans le Yorkshire dont l'avis était de convoquer chacun des employés. Ces propositions ont été publiées et affichées, et recevront l'accueil qu'elles méritent.

Il pense que l'attribution de prix pour la solution de certains problèmes, serait un moyen de mettre les anciens étudiants en contact avec le travail de recherche d'une école. Il est très heureux d'avoir pu entendre M. Dreaper et il est certain que tous les membres présents trouveront là de nombreux sujets de réflexion.

Le Directeur L. L. Lloyd critique l'établissement de classes de recherches. Si l'on considère les différentes méthodes suivant lesquelles une recherche peut être dirigée, cela paraît très difficile. Dans le cas du chimiste

(1) Présidential Adress to the Chemical Section of the British Association Dublin, 1908.

pur par exemple, la dépense n'entre pas en jeu et suivant les cas des méthodes entièrement différentes seront utilisées. Dans la lecture de la publication d'un travail de recherche on ne trouvera pas les difficultés réelles, mais simplement ce qui était approprié à la publication. Les parties les plus difficiles, qui sont précisément celles dont l'étudiant a besoin ne seront pas publiées. La recherche technique est d'une nature absolument différente. Il faut non seulement trouver une méthode pour obtenir le résultat demandé, mais considérer le prix de revient du procédé, si bien que la nature du travail est entièrement changée. Donner simplement des méthodes de recherche n'est pas suffisant pour l'éducation des étudiants. et, à son avis, le travail de cours ne serait d'aucun profit; mais si l'étudiant effectuait par lui-même une recherche simple, il apprendrait ainsi beaucoup plus que des nombreux exemples de recherches effectuées par tout autre.

Un chimiste industriel de Bradford lui a confié qu'il existe une sorte de laboratoire de recherche dans lequel travaillent ensemble trois spécialistes, un chimiste, un teinturier et un spécialiste textile ; mais le secret auquel ils sont astreints par leurs maisons empêche tout succès pratique d'une telle initiative.

Dans sa réponse, M. Dreaper dit qu'il trouve excellente la définition de la recherche donnée par Gardner. Le sens restreint que l'on donnait autrefois à ce mot avait produit un très mauvais effet. Il pense qu'avec la définition de Gardner il sera difficile d'assigner une limite à la signification de la recherche, et que dans tous les cas ce sera un travail de novateur. Que la recherche concerne un nouveau problème de teinture, ou qu'elle porte sur la chimie pure, la différence n'est qu'une question de mots. Les facteurs fondamentaux se retrouvent dans les deux cas. En ce qui concerne les laboratoires techniques centraux et les difficultés de leur création et de leur fonctionnement, il est entendu que l'on peut soulever des objections ; mais, en examinant le problème sous son aspect le plus général, il ne pense pas que les obstacles à surmonter soient les mêmes que ceux qui résultent des conditions actuelles. Il pense qu'il serait possible de concevoir un plan, d'après lequel un tel système serait fondé graduellement. Un tel arrangement sera adopté par un nombre de plus en plus grand de sociétés, lorsque les avantages financiers de celles qui travaillent déjà d'après cette méthode seront pleinement démontrés. L'opinion du professeur Gardner sur l'état de la recherche en ce pays doit être exacte, parce qu'il serait très difficile de trouver en Angleterre, même en faisant appel aux trusts des grandes compagnies, des sociétés qui consentiraient à se défaire d'un million ou même de 100.000 livres pour expérimenter ces propositions. Cela se ferait indubitablement sur le Continent. C'est pour remédier à ces conditions, que je proposais le système de laboratoires techniques centraux, en réunissant les ressources financières de plusieurs sociétés. En ce qui concerne les remarques sur les prix attribués à la recherche, il est d'avis que le professeur Kipping n'aurait pas réalisé le but que sa Société poursuivait auparavant. Le Directeur Lloyd, en parlant de l'enseignement de la méthode de recherche dans les classes, ne paraît pas en avoir exactement saisi la signification. Son plan consisterait à choisir un sujet de recherche approprié et connu, et de le travailler en classe sous la direction du professeur de recherche, ce qui serait intermédiaire entre la recherche actuelle et la préparation de substances complexes. Cela vaudrait mieux, pense le Directeur Lloyd. que de simples lectures de classe. Dans beaucoup de cas, les industriels sont certainement trop fermés envers ceux qui pourraient les conseiller, et quelquefois réservent des détails importants, mais à mesure que les années s'écouleront, cet état de chose deviendra plus rare, et dans la plupart des cas l'état de la question sera entièrement divulgué.

M. A. M. Auty pense que le travail de recherche en classe, proposé par M. Dreaper. est une excellente idée. Une façon d'apprendre un sujet, à laquelle il a toujours eu recours, est de le traiter historiquement. Si chaque sujet est traité depuis son origine, en suivant son développement, il sera certainement mieux saisi, plus encourageant et plus instructif pour le travail, que si l'on prend au hasard un point particulier sans procéder par ordre. Le projet de M. Dreaper, dit-il, peut être mis en pratique avec quelque chance de succès.

P. Carré.

NOUVELLES COULEURS

Orangé dianile solide O et 2 R. — Brun dianile solide 2 G, GR et 3 R. — Noir dianile solide G. Olive dianile solide 2 B (*Farbwerke v. Meister, Lucius & Brüning*).

(*Éch.*, *n*os 167, 169 *et* 177.)

Ces colorants substantifs offrent une bonne solidité à la lumière, et une solidité moyenne aux divers agents chimiques et physiques. Un traitement au fluorure de chrome, aux sels de cuivre et à l'aldéhyde formique améliore, dans une certaine mesure, la solidité des teintures.

La teinture s'effectue, comme pour les couleurs dianile, en bain de sel marin (20 à 25 p. 100) et de carbonate de soude (1 à 2 p. 100). La solubilité des colorants permet de les employer dans des appareils à circulation ; de même qu'il est possible de les mélanger entre eux, leur solubilité étant la même pour tous.

L'hydrosulfite ronge en blanc facilement les couleurs dianiles solides, sauf l'*olive dianile solide* 2 B.

L'emploi de ces couleurs est indiqué pour la teinture des fibres végétales, quand on désire des nuances directes douées d'une certaine solidité, surtout à la lumière.

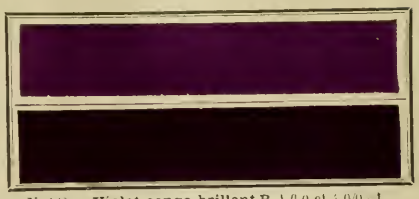
Écarlate diazanile G, B et 6 B (*Farbwerke v. Meister, Lucius & Brüning*).

(*Éch.*, *n*os 171, 173 *et* 175.)

Comme les précédents, ces colorants appartiennent au groupe des couleurs dianile, leurs nuances varient du rouge écarlate au rouge bleuâtre ; elles sont plus solides aux acides, à la lumière et au lavage que *les écarlates solides dianile*. Leur principal intérêt est de se laisser diazoter et de donner, par développement avec le β-naphtol, des écarlates vifs plus solides à la lumière et aux acides que le *rouge de primuline*. Comme ce traitement

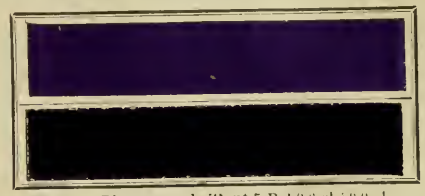
Tome XIII. — N° 156. CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 15 1er Décembre 1909.

N° 167. — **Orange dianile solide O**, 4 0/0 [*M.*].



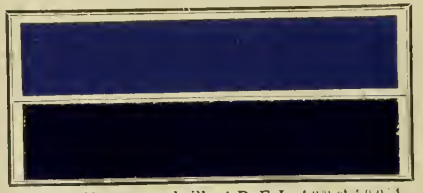
N° 168. — **Violet congo brillant R**, 1 0/0 et 4 0/0 [*A.*].

N° 169. — **Orange dianile solide 2 R**, 4 0/0 [*M.*].



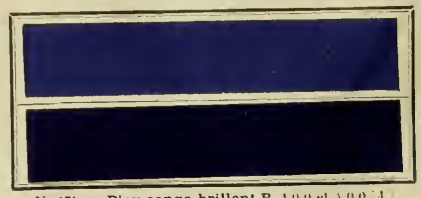
N° 170. — **Bleu congo brillant 5 R**, 1 0/0 et 4 0/0 [*A.*].

N° 171. — **Ecarlate diazanile G**, développé au β-naphtol 3 0/0 [*M.*].

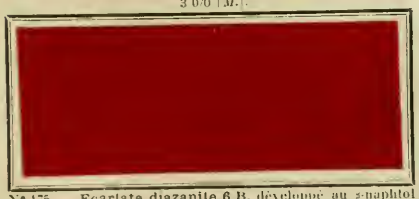


N° 172. — **Bleu congo brillant B. F. L.**, 1 0/0 et 4 0/0 [*A.*].

N° 173. — **Ecarlate diazanile B**, développé au β-naphtol 3 0/0 [*M.*].

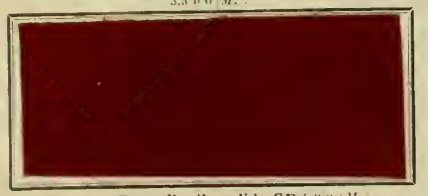


N° 174. — **Bleu congo brillant B**, 1 0/0 et 4 0/0 [*A.*].



N° 175. — **Ecarlate diazanile 6 B**, développé au β-naphtol 3,5 0/0 [*M.*].

N° 176. — **Brun au soufre O extra**, 3 0/0 et 15 0/0 [*A.*].



N° 177. — **Brun dianile solide GR** 4 0/0 [*M.*].

N° 178. — **Brun au soufre OB extra**, 3 0/0 et 15 0/0 [*A.*].

modifie peu la nuance primitive, on peut teindre facilement sur échantillon. Les couleurs sont rongées en blanc par l'hydrosulfite.

En résumé, les *écarlate diazanile* sont recommandés, diazotés et développés au β-naphtol, pour la teinture des fibres végétales exigeant une bonne solidité à la lumière, au lavage et aux acides.

VIOLET CONGO BRILLANT R. — BLEU CONGO BRILLANT B, BFL, 5 R (*Actiengesell. für Anilin. fabrikation*).

(*Éch.*, *n*os 168, 170, 172 *et* 174.)

Ces colorants substantifs sont caractérisés par des nuances vives, plus résistantes à la lumière que les bleus substantifs ordinaires, la solidité aux autres agents n'étant pas inférieurs à ce que l'on exige de ces colorants. Le *bleu 5R* est rendu plus verdâtre et plus solide à la lumière par un traitement au sulfate de cuivre, les autres marques ne se prêtent pas à ce traitement. La soie étant peu colorée par ces couleurs, celles-ci peuvent être utilisées pour la teinture mi-soie. Il n'en est pas de même de la mi-laine.

La teinture s'effectue, comme d'habitude, dans un bain renfermant 20 p. 100 sulfate de soude calciné et 2 p. 100 carbonate de soude calciné, 1 heure à 90° C. Les colorants sont peu sensibles aux sels de calcium et aux métaux ; l'étain et le zinc éclaircissent un peu la nuance.

BRUN AU SOUFRE O EXTRA et OB EXTRA (*Actiengesell. für Anilin. fabrikation*).

(*Éch.*, *n*os 176 *et* 178.)

Les teintures obtenues avec ces colorants sont solides au lavage sans traitement ; on peut teindre en appareil. L'unisson est bon et permet de combiner ces *bruns* avec d'autres colorants au soufre.

On teindra, 1 heure, à 90-95° C. sur bain de sulfure, de carbonate et de sulfate de sodium. Pour les tons très clairs, on remplacera ce dernier sel par du savon et de l'huile pour rouge turc.

ORANGÉS SOLIDES DIAMINE EG et EB. — BRUN SOLIDE DIAMINE GB (*L. Cassella & Cie*).

Les propriétés de ces couleurs sont comparables à celles des *bruns solides diamine G et R*. Ils peuvent être employés en combinaisons avec les autres colorants diamine pour obtenir des nuances bien solides à la lumière. Comme ils colorent peu les fibres animales, ils conviennent très bien pour la teinture des articles mi-laine et mi-soie, sur bain neutre de sulfate de soude. Pour le coton seul, on ajoute du carbonate de soude (1 à 2 p. 100).

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Comité de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du* 3 *novembre* 1909.

La séance est ouverte à 3 heures trois quarts.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Ém. Noelting, Martin Battegay, Ch. Vaucher, Édm. Bourcart, Ch. Weiss, Henri Schmid, Léon Bloch, Aug. Romann, Aug. Thierry-Mieg, Ferd. Oswald ; total, 11 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

1. *Orthovaniline et ses dérivés.* — Le travail de M. Francis Noelting comporte les chapitres suivants : Orthovanilline, ses propriétés chimiques et physiques. — Séparation d'avec la vanilline. — Réactions phénoliques. — Dérivés azoïques. — Réactions aldéhydiques. — Teintures des colorants obtenus sur 21 mordants. — Azométhines. — Colorants triphénylméthaniques dérivés de l'orthovanilline et de l'aldéhyde orthovératrique.

L'auteur a présenté à la Société industrielle, il y a quelque temps, le résumé de cette étude.

L'impression de ce travail est votée.

2. *Couleurs « Mikado » générées sur fibre.* Pli cacheté Alb. Liebmann, n° 991, du 15 juillet 1897. Rapport. — Le rapporteur, M. O. Michel, conclut que le procédé de M. Liebmann, tout en n'étant pas d'une application bien pratique, présente cependant une réaction intéressante de production de colorants sur fibre et propose la publication de ce pli au Bulletin, suivi de son rapport. — Approuvé.

3. *Chlore* (*Fabrication électrolytique du*). — *Dispositif permettant d'empêcher la production d'oxygène dans l'appareil électrolyseur.* Pli cacheté n° 1054, du 28 septembre 1898. — Ce pli renferme un croquis explicatif.

Renvoyé à l'examen de M. G. Wyss.

4. *Indigo, a-isatinanilide, isatine et indirubine. Leur synthèse.* Pli cacheté n° 1115, du 14 juin 1899, de MM. Rod. Geigy et Cie. — L'auteur part de l'hydrate de chloral et d'aniline qu'il met en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine. Il obtient l'isonitroso-æthendiphénylamidine, que l'on transforme en *a*-isatinanilide par l'action de l'acide sulfurique. Ce corps se transforme avec facilité en isatine par cuisson de l'*a*-isatinanilide avec un acide minéral dilué et en indigo, par traitement de l'*a*-isatinanilide en solution alcoolique par du sulfhydrate d'ammoniac.

Renvoyé à l'examen de M. E. Noelting.

5. *Colorants immédiats. Augmentation de leur résistance au lavage par un traitement en formaldéhyde.* Pli cacheté n° 1117, du 22 juin 1899, de MM. Rod. Geigy et Cie. — L'auteur indique une série de colorants particulièrement sensibles à ce traitement.

Renvoyé à l'examen de M. Bourcart.

6. *Blanc opaque à l'oxychlorure de zinc.* Plis cachetés G. Van Caulaert, n° 1090, du 3 mars 1899, et Scheurer, Lauth et Cie, n° 1109, du 2 mai 1899. — Ce chlorure de zinc ammoniacal est épaissi à l'adragante et imprimé. On suspend une nuit à l'étendage et on lave. On peut teinter ou colorer le blanc avec des couleurs plastiques ou avec des couleurs d'aniline, l'oxychlorure de zinc étant susceptible de fixer les couleurs, soit mécaniquement, soit chimiquement, suivant leur nature.

Renvoyé à l'examen de M. Ch. Zundel.

7. *Enlevage hydrosulfite + β-naphtol sur couleurs immédiates avec passage ultérieur en diazo de paranitraniline.* Pli cacheté n° 1932, du 22 septembre 1909. — L'auteur imprime sur tissu foulardé en colorant immédiat une couleur à la gomme renfermant du β-naphtol, de la soude caustique et de l'hydrosulfite *NF* conc. Après vaporisage de deux à trois minutes à 102°-105°, on passe en diazo de paranitraniline, lave et savonne.

Renvoyé à l'examen de M. Henri Schmid.

8. Le comité demande l'adjonction de M. Francis Noelting.

La séance est levée à 6 heures trois quarts.

REVUE DES JOURNAUX

ANALYSES

INDIGO (Dosage dans le coton teint) par **EDMOND KNECHT** (*J. Soc. Dyers and Colour.*, 1909, p. 135).

Le dosage de l'indigo dans un tissu teint intéresse le teinturier à différents points de vue. On sait que dans la teinture en indigo, il n'est pas possible, comme cela se fait avec beaucoup d'autres colorants, de teindre avec une proportion donnée de matière colorante; on s'efforce d'obtenir le ton désiré, sans se préoccuper de la proportion d'indigo déposé sur la fibre. Suivant que le colorant a pénétré plus ou moins profondément dans le tissu, il est évident que la même teinte peut correspondre à des quantités différentes d'indigo, et c'est là l'un des nombreux points qui seront étudiés avec une méthode rapide et sûre du dosage de la matière colorante sur la fibre. Il serait intéressant, principalement dans les grandes usines, de pouvoir reconnaître s'il y a gaspillage ou perte de matière colorante.

Plusieurs méthodes ont déjà été étudiées.

L'une des premières fut proposée en 1886 par A. Renard (1). On extrait l'indigo au moyen de l'hydrosulfite de soude et on le précipite de sa solution par un courant d'air. Le même principe a été appliqué par d'autres auteurs, mais la méthode est peu satisfaisante, car elle nécessite plusieurs extractions pour obtenir tout l'indigo ; et de plus l'oxydation des liqueurs et leur filtration exige beaucoup de temps.

B. W. Gerland (2) soumet l'échantillon à l'extraction par le nitrobenzène bouillant. Ce procédé ne paraît pas très employé ; il exige en effet un temps considérable pour obtenir l'indigotine dans un état de pureté suffisant pour la pesée. Le remplacement du nitrobenzène par l'aniline pour l'extraction de l'indigotine, donne lieu à une perte de matière colorante qui n'est pas négligeable (3) et aucune des méthodes basées sur l'emploi de ce solvant ne peut être bonne.

L'extraction par l'acide acétique cristallisable, avec pesée de l'indigotine précipitée par l'eau, proposée par Brylinski (4), est actuellement la méthode la plus employée. L'auteur a eu l'occasion d'apprécier ce procédé, dont il trouve l'exactitude tout à fait satisfaisante, mais le temps nécessaire à l'extraction, spécialement pour les teintes foncées, a l'inconvénient d'être beaucoup trop long.

Le procédé de Möhlau et Zimmermann (5) consiste à soumettre le tissu teint à l'extraction, au bain-marie, par l'acide acétique additionné d'un peu d'acide sulfurique concentré. Il se forme un sulfate d'indigotine soluble dans l'acide acétique. Lorsqu'on traite la solution par l'eau, le sulfate est dissocié et l'indigotine se sépare sous la forme d'un précipité cristallin. Cette méthode présente l'inconvénient de nécessiter une correction due à ce que l'indigotine précipitée renferme les impuretés de la cellulose.

L'idée de dissoudre le coton teint dans l'acide sulfurique concentré, à froid, puis de sulfoner avec ou sans addition d'acide fumant, s'est sans doute présentée à plusieurs de ceux qu'intéresse cette question. Mais, l'expérience montre qu'une telle méthode ne peut être employée; car si une portion de l'indigotine est sulfonée et passe en solution, la majeure partie se trouve détruite, et avec les teintes claires la matière colorante est entièrement décomposée.

La méthode proposée par l'auteur repose sur deux faits bien connus, qui sont les suivants : 1° la cellulose se dissout facilement et complètement dans l'acide sulfurique à 80 p. 100 à la température de 35-40°; 2° conformément aux brevets de la Badische Anilin und Soda-Fabrik et de J.-R. Geigy et Cie (1), l'indigotine se dissout également dans l'acide sulfurique à 80 p. 100 pour former un sulfate, que l'eau dissocie pour mettre l'indigotine en liberté. Ainsi que l'ont montré Binz et Kufferath (2), ce sulfate a pour composition $C^{16}H^{10}N^2O^2$, $2\,SO^4H^2$. Si le précipité d'indigotine est filtré sur creuset de Gooch avec de la silice ou de l'amiante, puis séché, il peut être sulfoné et dosé par les méthodes volumétriques ordinaires.

Afin de contrôler l'exactitude de ce procédé, il a tout d'abord été préparé de l'indigotine cristallisée pure, pour laquelle l'analyse indiquait 99,5 p. 100 de matière colorante.

5 grammes de coton et 0 gr. 2 de cette indigotine ont été dissous dans l'acide sulfurique à 80 p. 100 et le dosage effectué comme il vient d'être indiqué, le titrage étant fait au moyen de chlorure de titane (3). La fin de la réaction est très nette, et l'on trouve 0 gr. 1984 d'indigotine, au lieu de 0 gr. 1990.

L'expérience répétée avec 5 grammes de coton et 0 gr. 2 d'indigotine a donné 0 gr. 1979, au lieu de 0 gr. 1990.

Il est donc évident que le principe de la méthode est juste et suffisamment exact pour la pratique. Bien qu'il se produise une petite perte, celle-ci est moindre que dans le cas de la méthode de Brylinski à l'acide acétique, essayée dans les mêmes conditions.

Le *mode opératoire* adopté est le suivant : 4 grammes de l'échantillon du tissu teint sont coupés en petits morceaux et placés dans un récipient en porcelaine; on ajoute 25 centimètres cubes d'acide sulfurique à 80 p. 100 et on agite lentement le tout, en maintenant la température à 40° C. environ. Le tissu commence bientôt à se dissoudre et, au bout de 10 minutes d'agitation, la dissolution est totale. Le contenu du vase est dilué au moyen de 120 centimètres cubes d'eau, et le précipité d'indigotine est filtré sur un creuset de Gooch

(1) *J. Soc. Dyers and Colour.*, 1887, p. 4. Voyez aussi F. V. Kallab, *Ibid.*, 1905, p. 111.
(2) *Ibid.*, 1897, p. 139.
(3) *Ibid.*, 1898, p. 163.
(4) *Ibid.*, 1898, pp. 78 et 208 ; *R. G. M. C.*, 1898, p. 52.
(5) *Ibid.*, 1903, p. 206 ; *R. G. M. C.*, 1903, p. 212.

(1) *J. Soc. Dyers and Colour*, 1900, p. 223.
(2) *Ibid.*, 1903, p. 69 ; *R. G. M. C.*, 1903, p. 281.
(3) *Ibid.*, 1905, p. 292.

dont la partie filtrante est en sable ou en amiante. Il vaut mieux diluer la solution acide que de la verser dans l'eau car dans ce dernier cas, l'indigotine se précipite sous une forme très divisée et difficile à filtrer. Le creuset de Gooch est ensuite séché à l'étuve à 110-120°, puis chauffé une heure, dans une étuve à eau, avec une petite quantité d'acide sulfurique concentré. L'indigotine sulfonée est alors reprise par l'eau, et titrée, soit au moyen du chlorure de titane, soit par la méthode au permanganate, de Rawson.

La méthode, essayée comparativement avec celle de Brylinski sur un échantillon moyen de tissu blanchi teint en indigo, a donné les résultats suivants :

Nouvelle méthode (titrage au $TiCl^3$) . .	1,43 %
Méthode à l'acide acétique gravimétrique .	1,48
Méthode à l'acide acétique (titrage avec MnO^4K après sulfonation)	1,47

Lorsqu'on effectue cet essai, il ne faut pas perdre de vue qu'un grand nombre de teintures d'indigo sont renforcées d'autres matières colorantes, ou fixées sur celles-ci. Les colorants employés pour le renforcement sont ordinairement le violet de méthyle ou la safranine, mais leur présence peut être facilement décelée au moyen de l'acide acétique, et elles ne sont pas précipitées par l'eau de leur solution sulfurique.

Parmi les couleurs utilisées comme fond, le bronze de manganèse seul peut fausser les résultats, car, pendant la première opération, il détruit une grande proportion de l'indigotine renfermée dans la fibre. Si un essai préalable de fusion au nitrate de potasse indique la présence du manganèse, on commencera par faire un traitement au bisulfite.

Les colorants sulfurés, qui sont maintenant très employés dans le même but, ne semblent pas troubler les résultats, lorsque le titrage final est effectué au moyen du chlorure de titane; elles sont probablement détruites par le premier ou par le second traitement à l'acide sulfurique. Dans un essai, où il avait été dissous 2 gr. 5 de tissu teint avec le brun Eclipse et o gr. 2 d'indigotine cristallisée dans l'acide sulfurique à 80 p. 100, il a été retrouvé 98,9 p. 100 de l'indigotine. Le brun pyrogène, le jaune sulfo 2 G, le brun immédiat ne réagissent pas sur le chlorure de titane. L'indigo katiguène (1 gramme) altère une très petite quantité de chlorure de titane, mais en proportion insuffisante pour influencer la seconde décimale du résultat.

Analyses des Indigos du commerce. — Une méthode analogue à la précédente fut proposée, il y a environ douze ans, par B.-W. Gerland (1). Cependant, la concentration de l'acide employé pour le premier traitement était un peu plus faible, tandis que la température était plus élevée, mais le principe était le même.

A cette époque, l'indigo artificiel ne se trouvait pas encore dans le commerce; c'est pourquoi il est intéressant d'appliquer la méthode à ce produit, et de comparer les résultats obtenus avec ceux que fournissent les procédés de Möhlau et Zimmermann et de Bloxam. Les résultats suivants ont été obtenus, avec trois échantillons différents du produit artificiel. Les p. 100 indiquent la quantité d'indigotine trouvée.

	Mohlau	Bloxam ($TiCl^3$)	Méthode SO^4H^2 ($TiCl^3$)
Indigo art. en poudre (I)	94,80 %	94,33	94,73
» » (II)	91,8	91,70	91,48
» pâte	20,3	20,57	20,6

(1) *J. Soc. Dyers. and Colour.*, 1897, p. 139.

La poudre d'Indigo n° 1 renfermait 4,21 p. 100 d'humidité; la poudre n° 2, 4,30 p. 100, et la pâte 87, 38 p. 100 (?) à 110°.

Le procédé est donc également applicable à l'analyse des indigos artificiels.

Les résultats suivants, obtenus avec des indigos naturels, confirment également l'exactitude de la méthode. Les titrages ont été effectués avec le chlorure de titane.

	Grossmann	Bloxam	Méthode SO^4H^2
Indigo naturel (I)	48,22 %	48,57 %	48,7 %
» (II)	55,97	—	55,45
Feuille d'indigo	12,74	(1)	12,77

Discussion. — En réponse à une question de T. Boardmann sur la façon dont se comportent les couleurs algols, l'auteur dit que ces couleurs ne sont pas sulfonées par l'acide sulfurique ordinaire et que par conséquent elles ne passeront pas dans la solution acide diluée. Elles ne sont d'ailleurs probablement pas utilisées avec l'indigo, pour des raisons d'ordre pratique.

Marsden ayant émis la supposition que le rouge thio-indigo pourrait se comporter comme l'indigo, l'auteur répond que le thio-indigo n'est pas sulfoné par l'acide sulfurique ordinaire et que cette différence de propriété peut être utilisée pour la séparation d'un mélange d'indigo et de rouge thio-indigo.

Le bromindigo et le bleu ciba ne sont pas sulfonés non plus par l'acide sulfurique ordinaire.

H. H. Hodgson demande si l'on peut effectuer le dosage de l'indigo, par le procédé Kjeldahl, dans le cas où le coton ne renferme pas d'autre substance azotée.

L'auteur répond que le procédé de Kjeldahl peut donner des résultats exacts, mais qu'étant données la faible teneur en azote de l'indigo et la faible proportion d'indigo fixé sur la fibre, il faudrait opérer sur une assez grande quantité de substance, 10 grammes et peut-être même 100 grammes, ce qui serait très long. Cela exigerait naturellement que le coton fût parfaitement blanchi avant la teinture et exempt d'azote. En effet, Schindler a montré que le coton non blanchi renferme 0,25 p. 100 d'azote, et l'auteur en a même trouvé une quantité plus grande encore dans le coton du Pérou; de sorte que, dans ces cas, l'on ne peut se fier à la méthode de Kjeldahl. Il espère que le temps nécessaire pour effectuer un dosage par sa propre méthode ne dépassera pas une heure et demie, ou 2 heures au maximum, ce qui est très raisonnable pour un semblable dosage. Ce temps ne pourra probablement pas être diminué, car la sulfonation demande environ une heure. Le temps exigé par la méthode à l'acide acétique de Brylinski est variable suivant que la teinte est plus ou moins foncée; avec un ton clair, elle demande de deux à trois heures, mais avec un ton foncé l'extraction demande au moins dix heures, et les résultats ne sont pas aussi exacts que ceux fournis par le procédé décrit.

John Denton ayant demandé comment se comportent les tissus chargés et collés, l'auteur indique que la colle est transformée en dextrine, il est probable qu'il se présentera ici quelques difficultés ; la question n'a pas été examinée par l'auteur dans tous les cas possibles.

Dans le cas du vieux procédé de teinture à l'indigo en teinte très foncée, qui consiste à traiter successivement le tissu par le cachou de Laval, par l'extrait de

(1) Résultat non satisfaisant.

sumac et enfin par le vert basique, toutes ces substances restent en solution lorsqu'on reprécipite l'indigo.

T. Boardmann demande si l'indigo est complètement précipité de sa solution sulfurique par une eau renfermant un sel en dissolution. Des essais ont été effectués dans ce sens par l'auteur, qui n'a remarqué aucune influence du sel dissous.

Hodgson demande s'il ne serait pas possible de sulfoner directement avec l'acide de Nordhausen. Les essais de l'auteur ont montré que l'acide fumant détruit une partie de l'indigo, même à froid.

Knaggs demande comment se comportent l'indirubine et l'indigo brun. L'indirubine se comporte comme l'indigo et sera dosée comme indigotine. L'indigo brun est aussi précipité de sa solution en même temps que l'indigo. Quelques expériences ont été faites sur un indigo très impur, qui renfermait 12,74 p. 100 d'indigotine, d'après le procédé de Grossmann. La méthode de l'auteur a donné 12,77 p. 100, ce qui est un bon résultat pour un indigo aussi impur.

A la demande du Président, l'auteur indique que le « Kurpah » fournit 55,97 p. 100 d'indigo par le procédé Grossmann et 55,45 p. 100 par sa méthode, ce qui est suffisamment concordant. Il ne peut discuter maintenant l'influence de toutes les impuretés que les tissus peuvent renfermer. On a montré que si le bain est chargé avec de l'indigo artificiel, les impuretés qui ne sont pas des matières colorantes s'accumulent dans le bain. En examinant une cuve ayant fonctionné une année, on pourrait peut-être isoler ces impuretés et voir la façon dont elles se comportent dans le dosage de l'indigo.

Le docteur Herz trouve extrêmement intéressant ce nouveau procédé du dosage de l'indigo. Il lui est arrivé en effet d'effectuer des dosages d'indigo par la méthode à l'acide acétique, ce qui dans certains cas lui a demandé non seulement dix heures, mais jusqu'à deux jours pour des teintes très foncées ; et, de plus les résultats étaient parfois peu satisfaisants. Il serait peut-être prématuré de dire si la méthode qui vient d'être exposée est applicable dans tous les cas.

P. Carré.

INDIGO (Notes complémentaires sur le dosage dans les tissus de coton teint), par **EDMOND KNECHT** (*J. Soc. Dyers and Colour.*, 1909, p. 160).

L'auteur a constaté que, dans le dosage de l'indigo précédemment indiqué (voyez plus haut), le temps nécessaire pour la filtration de l'indigo précipité de sa solution sulfurique est très variable. Dans certains cas cette filtration s'effectue bien en cinq minutes, tandis que dans d'autres cas, où les conditions sont apparemment les mêmes, elle demande plus d'une heure; naturellement le lavage exige aussi plus de temps. Cette difficulté a été résolue par un artifice très simple. Si, par exemple, la solution du tissu dans l'acide sulfurique est diluée d'environ quatre fois son volume d'eau, et portée à l'ébullition pendant quelques minutes, le précipité d'indigotine devient granuleux et se filtre en cinq à dix minutes. Dans les premières expériences le fond du creuset de Gooch était recouvert d'une couche de sable d'une épaisseur de 1/8 de pouce environ, puis arrosé d'eau contenant en suspension de l'amiante finement divisée, qui constituait la partie filtrante. Il a maintenant constaté qu'il est plus avantageux de constituer le fond du creuset par une couche de quartz grossièrement pulvérisé, de la grosseur des grains de millet, au-dessus de laquelle on dépose une nouvelle couche de quartz plus finement divisée, de la grosseur du sucre en grain, et enfin une couche de silice finement divisée. L'épaisseur de la couche filtrante est d'environ 1/3 de pouce. Pendant la filtration, on règle le vide de façon à ne le rendre complet que vers la fin de l'opération.

Le temps nécessaire pour un dosage est ainsi d'un peu plus de 2 heures, sur lesquelles 15-20 minutes sont employées pour sécher l'indigotine précipitée, et une heure pour sa sulfonation. Le temps effectivement employé pour la manipulation et le calcul du résultat ne dépasse pas une heure.

On remarque qu'après l'ébullition de la liqueur acide, celle-ci prend une coloration jaune plus ou moins foncée. Les expériences de contrôle effectuées avec l'indigotine cristallisée ont montré que les résultats sont toujours exacts. Cette coloration est produite par le coton seul, et est due probablement à la formation de caramel.

Les résultats suivants montrent la concordance des

	Par $TiCl^3$	Par MnO^4K
Coton teint à l'indigo	1,73 %	1,75 %
Indigo recouvert de chiffons de coton	29,43 %	29,24 %

dosages effectués avec le permanganate et avec le chlorure de titane.

Avec les indigos et avec le coton coloré de teintes moyennes ou foncées d'indigo, le titrage au chlorure de titane n'offre aucune difficulté. Mais si l'on se trouve en présence d'une faible quantité d'indigo, il est nécessaire de faire le titrage sur la totalité du produit sulfoné. La grande proportion d'acide qui se trouve alors dans la solution nécessite l'addition d'une très grande quantité de tartrate de soude pour apercevoir nettement la fin de la réaction. Cette difficulté peut être surmontée facilement de la façon suivante : La solution sulfurique diluée de l'indigo est alcalinisée par addition de cristaux de soude, puis acidulée par l'acide tartrique avant le titrage. La fin de la réaction est alors toujours très nette avec le chlorure de titane, tandis qu'il n'en est pas toujours ainsi avec le permanganate.

L'auteur examine en outre la façon dont se comportent, dans ce dosage, quelques colorants directs pour coton.

Le noir diamine B H paraît se dissoudre sans décomposition dans l'acide sulfurique à 80 p. 100; il est précipité par dilution. Mais la couleur est détruite pendant la sulfonation et fournit un précipité brun par dilution. La liqueur séparée de ce précipité n'influence pas les résultats du dosage de l'indigo, car si on l'utilise pour diluer le produit de sulfonation de l'indigo pur, on trouve le même chiffre que si l'on dilue avec de l'eau pure.

Le noir Columbia et la benzopurpurine 4 B ne paraissent pas détruits pendant la sulfonation. Ces couleurs sont complètement précipitées par dilution, de sorte qu'il suffit de les filtrer avant le titrage.

Cependant d'autres colorants, comme le bleu ciel diamine et le diamidogène sont quelque peu solubles dans l'acide et peuvent fausser les résultats, si l'on ne soupçonne pas leur présence. Si l'on a reconnu dans le tissu la présence de colorants directs pour coton, le mieux est de laver l'indigo précipité, après filtration, avec de l'ammoniaque diluée qui dissoudra complètement tout colorant direct pour coton. Ce mode opératoire n'est pas applicable aux colorants azoïques qui sont directement développés sur la fibre. P. Carré.

PRODUITS CHIMIQUES

ACIDE DE CARO, par MM. **R. WILLSTAETTER** et **E. HAUENSTEIN** (*Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XLII, p. 1839, 1909).

L'acide de Caro est envisagé par différents auteurs comme acide peranhydrosulfurique $S^2O^9H^2$ bibasique, et par d'autres comme acide monopersulfurique SO^5H^2. Les auteurs ont réussi à préparer un dérivé acidylé de cet acide en traitant son sel de potassium par le chlorure de benzoyle et le sulfochlorure de benzène. Ce dérivé acidylé renferme un groupe acide pour un atome de soufre et de plus il est acide, car il a été obtenu à l'état de sel de potassium. Or le dérivé acidylé correspondant à l'acide peranhydrosulfurique devrait être S^2O^9 $(Ac.)^2$, il ne peut être acide. Par conséquent l'acide de Caro a donc bien pour formule $S^2O^9H^2$, et son dérivé benzoylé $C^6H^5 - CO^2 - O - SO^3H$.

P. Carré.

LIGNONES (**Nomenclature**), par M. **C. LIEBERMANN** (*Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XLII, p. 1851, 1909).

Friedlander (*Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XLII, p. 1058) désigne sous le nom de *lignones* les composés quinoniques qui renferment 2 groupements CO dans des noyaux différents. L'auteur rappelle qu'il a déjà décrit un certain nombre de matières colorantes de formule générale :

$$O = C^6H^3(OCH^3)(NHX) = C^6H^3(OCH^3)(NHX) = O$$

comme les bleus lignones (qui sont représentés plus correctement par cette formule que par la formule anciennement adoptée). La nomenclature de Friedlander a l'avantage de donner des noms relativement simples aux dérivés de ces composés. Ainsi, le bleu lignone devient la bis-3.5-méthoxyphényl-aminobenzolignone.

P. Carré.

HYDROCELLULOSE (**Sur sa formation au moyen de l'acide sulfurique**), par M. **C. W. SCHWALBE** (*Zeit. f. angew. Chem.*, 1909, p. 929).

D'après Buttner et Neumann (1), l'analyse élémentaire permet de déterminer la composition d'un produit $C^6H^{10}O^5)^x H^2O$ et la question ne pourrait être résolue par la détermination de l'indice de cuivre. L'auteur pense au contraire que la détermination de l'indice de cuivre seule permet de reconnaître si l'on se trouve en présence d'un mélange d'hydrocellulose et d'oxycellulose.

Si l'on compare les teneurs en carbone et en hydrogène d'une hydrocellulose $(C^6H^{10}O^5)^6 H^2O$ et de la cellulose, on trouve seulement des différences de 0,4 p. 100 pour le carbone et de 0,16 p. 100 pour l'hydrogène, chiffres évidemment trop rapprochés pour que l'analyse élémentaire puisse les fixer avec certitude ; et il suffit de se reporter au tableau de Franchimont (2) pour voir que l'analyse élémentaire ne peut réellement donner d'indication que dans le cas de produits d'un poids moléculaire peu élevé. Sans être absolument fixé sur la valeur du poids moléculaire de la cellulose, on sait cependant qu'il doit être très élevé $(C^6H^{10}O^5)^{12}$ d'après Bumcke et Wolfenstein (1), $(C^6H^{10}O^5)^{31}$ d'après Skraup (2), etc.

On peut en outre se demander si la formule de la cellulose est bien de la forme $(C^6H^{10}O^5)^n$ et non de la forme $n\ C^6H^{10}O^6 - (n - 1)H^2O$, ce qui en ferait, d'après Franchimont, une sorte d'anhydride du glucose ; ou bien encore $(C^6H^{10}O^5)^n H^2O$ ou $C^{6n}H^{(10n+2)}O^{(5n+1)}$ comme le suppose Kiliani (3).

On voit combien il est difficile de tirer une déduction de l'analyse élémentaire. C'est ainsi que certains auteurs ne trouvent pas de différence appréciable entre les analyses élémentaires de la cellulose et du coton mercerisé alors que, d'après Gladstone et Mercer, ce dernier a pour composition $2\ C^6H^{10}O^5 + H^2O$.

L'analyse élémentaire permet seulement de voir que les hydrocelluloses renferment plus d'hydrogène que la cellulose et que par conséquent elles résultent d'une hydratation de la cellulose et que les oxycelluloses qui renferment plus d'oxygène que la cellulose en sont des produits d'oxydation.

P. Carré.

COTON (**Action de la lessive de soude sur le**), par MM. **J. HUBNER** et **E. TELTSCHER** (*J. Chem. Ind.*, t. XXVIII, p. 641, 1909).

L'absorption de la soude par le coton, et le degré de ténacité avec laquelle cette soude est retenue par la fibre, furent étudiés quantitativement, pour la première fois, par Gladstone (*J. Chem. Soc.*, t. V, p. 17). Ce dernier trempait le coton dans des lessives à différentes concentrations, lavait à l'alcool absolu et séchait ; la quantité de soude fixée était déterminée par l'augmentation de poids du coton, ou bien par pesée à l'état de sulfate après extraction par un lavage convenable à l'eau. Le coton ne fixe pas de soude quand on le traite par une lessive trop diluée pour produire l'effet Mercer. Gladstone conclut de ses expériences que la lignine paraît former une combinaison avec la soude, la *cellulose sodique*, de formule $C^{24}H^{29}O^{29}NaO$, ce qui dans la nomenclature actuelle correspond à $(C^6H^{10}O^5)^2NaOH$, combinaison qui est dissociée par l'eau en ses éléments soude et coton. La proportion d'alcali fixe varie avec la concentration de la lessive de soude.

D'après W. Vieweg (*Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XL, p. 3876, 1907), le coton immergé pendant 3 heures dans 50 fois son poids de lessive de soude à 16 p. 100 donne une cellulose sodique de formule $(C^6H^{10}O^5)^2NaOH$. Pour des concentrations de la lessive de soude supérieures à 35 p. 100, la cellulose sodique répond approximativement à la composition $(C^6H^{10}O^5)^2(NaOH)^2$. De ce que la courbe représentant l'absorption de la soude par le coton présente 2 paliers, Wieweg conclut qu'il se produit une réaction chimique pendant la mercerisation.

La méthode de Gladstone paraît très bonne pour déterminer la quantité de soude absorbée par le coton dans une solution de soude caustique, mais elle ne donne pas des résultats très comparables. La méthode de titrage de Vieweg est sujette à objection. Étant donnée l'importance considérable de la mercerisation, il était intéressant de répéter et de continuer les expériences de Gladstone.

Malheureusement Gladstone ne donne que peu d'indications sur la façon dont il a conduit ses expériences et sur la nature du coton employé. Vieweg emploie le coton médical, qui, on le sait, renferme ordinairement de l'oxycellulose.

(1) *Zeit. f. angew. Chem.*, 1909, p. 585.
(2) *Rec. trav. chim. des Pays-Bas*, 1883, p. 224.

(1) *Berl. Berichte*, 1899, p. 2493.
(2) *Wiener Monatshefte*, 1906, p. 1415.
(3) *Chem. Zeit.*, 1908, p. 366.

L'auteur s'est d'abord préoccupé d'obtenir une matière première uniforme. A cet effet, il part du coton égyptien très fin, le chauffe 2 fois avec une solution de carbonate de soude sous pression, le lave et le blanchit avec une solution d'hypochlorite de soude obtenu par électrolyse de la solution de sel ordinaire. Le blanchiment est réglé de façon à éviter la formation d'oxycellulose. Le coton ainsi traité retenait 6,77 p. 100 d'humidité et renfermait 0,086 p. 100 de cendres. Il a été partagé en 150 échantillons de 10 grammes.

Il fait ensuite des expériences préliminaires, afin de rechercher la méthode donnant les meilleurs résultats.

Lorsqu'on trempe le coton dans la lessive de soude, et qu'on le soumet à l'extraction par l'alcool absolu au Soxhlet, à chaud, il ne reste dans ce coton qu'une quantité insignifiante de soude (0 gr. 024 de NaOH pour 10 grammes de coton), ce qui montre que la cellulose sodique est décomposée par l'alcool absolu à chaud. Il n'en est pas de même lorsque les lavages à l'alcool absolu sont faits à la température ordinaire, 10 grammes de coton trempés 20 heures dans 200 grammes de lessive de soude à 51°5 Tw., puis lavés à l'alcool absolu, à froid, retiennent une quantité de soude qui, dosée par lavage à l'eau, correspond à 0 gr. 7852 de SO^4Na^2, et qui, dosée par incinération directe, correspond à 0 gr. 7897 de SO^4Na^2. L'auteur fait remarquer qu'après dessiccation, la combinaison sodique du coton attire l'humidité qui libère une certaine quantité de soude. L'alcool à 90° ne peut être employé pour le lavage, car il élimine une certaine quantité de soude; les résultats obtenus avec cet alcool montrent que l'humidité absorbée par l'alcool absolu ne peut changer sensiblement les résultats.

Gladstone trempe simplement le coton dans la soude tandis que Vieweg agite le coton avec la soude. Une agitation énergique a l'inconvénient de désagréger la fibre. L'auteur préfère immerger et n'agiter que de temps à autre.

Il fallait en outre déterminer si la quantité de soude absorbée dépend du temps de contact, car Miller (*Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, t. XL, p. 7902 1907), a indiqué que, par une longue immersion dans la soude, le coton absorbe un peu moins de soude que par une immersion de faible durée. L'auteur constate que 10 grammes de coton plongés dans la lessive de soude à 50° Tw., absorbent 0 gr. 269 de NaOH au bout de 30 sec., 0 gr. 253 au bout d'une heure et 0 gr. 250 au bout de 24 heures. Il n'y a donc sensiblement pas d'inconvénient à prolonger l'immersion du coton.

En répétant les expériences de Glastdone, l'auteur obtint des résultats sensiblement identiques. Mais les chiffres obtenus sont un peu trop élevés, car le coton retient une certaine quantité de soude qui ne peut être éliminée par l'alcool absolu. L'auteur fait alors des expériences comparatives, afin de rechercher l'influence de la concentration des lessives de soude employées dans le mercerisage, sur la formation de la cellulose sodique.

Expérience I. — Effectuée à la température ordinaire. Temps d'immersion dans la lessive de soude : 67 heures. Le mélange était agité de temps à autre. Chacun des lavages était effectué avec 400 centimètres cubes d'alcool absolu, et l'alcool changé toutes les 2 heures. Les lavages des divers échantillons ont été conduits systématiquement, de façon à employer la quantité minimum d'alcool ; l'alcool pur étant versé sur l'échantillon le moins riche en soude, pour passer ensuite sur les échantillon de plus en plus riches et finalement sur l'échantillon le plus riche en soude. L'alcool était ainsi changé 4 à 5 fois par jour. La fin du lavage était appréciée au moyen de la phénolphtaléine, lorsque celle-ci n'indiquait plus la présence de la soude, on laissait encore une nuit en contact, on essorait et on incinérait immédiatement pour doser NaOH. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Expérience II. — Le coton est immergé dans des flacons entièrement remplis de lessive de soude de façon à éviter le contact de l'air. Pour chaque essai, 10 grammes de coton sont plongés dans 600 centimètres cubes de lessive de soude. On égoutte la lessive de soude et on remplit les flacons avec de l'alcool absolu, aussi rapidement que possible. Les lavages sont effectués systématiquement comme ci-dessus. Après 7 semaines de lavage, l'alcool ne réagit plus à la phénolphtaléine sauf dans le cas des flacons qui renfermaient de la lessive de soude à 80° et à 70° Tw.

Les échantillons ont été incinérés comme précédemment. Les résultats se trouvent dans le tableau ci-dessous.

Grammes de NaOH dans 100 cmc.	Degrés Twaddel.	Grammes de NaOH retenus par 100 grammes de coton.			Nombres de lavages à l'alcool absolu.
		I	II	III	
0,4	1	0,397	0,025	0,190	6
2,3	5	0,538	0,037	0,198	13
4,19	10	0,740	0.017	0,330	17
8,68	20	1,104	0,179	0,710	30
9,98	23	—	—	1,456	38
11,47	26	—	—	2,752	45
13,39	30	3,237	2,132	3,250	63
15,47	35	3,334	2,202	3,298	70
17.67	40	3,495	2,323	3,600	74
20,03	45	3,117	1,920	3,184	81
22,42	50	2,800	1,544	2,722	86
27,10	60	2,723	1,812	2,824	89
31,74	70	3,253	—	3,030	91
36,54	80	2,675	—	3,024	96

Ces résultats montrent que ces lessives de soude, dont la concentration est supérieure à 20° Tw., sont celles qui fixent la plus grande quantité de soude sur le coton ; ce qui montre que la cellulose sodique formée avec ces lessives est plus résistante à l'action de l'alcool.

Une troisième série d'expériences a été entreprise dans les mêmes conditions que la première, mais avec des flacons plus petits de façon à pouvoir les remplir entièrement avec de l'alcool.

Hübner et Pope (*J. Chem. Ind.*, t. XXIII, p. 404, 1904) avaient indiqué que la quantité de soude retenue par le coton varie plus pour une augmentation de concentration des lessives de 20 à 26° Tw., que pour une augmentation de 26 à 30° Tw., et, que l'absorption maximum se produit pour une concentration de 45° Tw. Ces observations sont sensiblement confirmées par la troisième série d'expériences qui montre que l'absorption maximum se produit pour une concentration de 40° Tw. environ. Le tableau montre en outre que les quantités de soude absorbées sont sensiblement les mêmes avec les lessives à 30° et à 80° Tw.

La décomposition très lente de la cellulose sodique par l'alcool absolu peut être rapprochée de la décoloration lente par lavage à l'eau de la laine teinte en jaune naphtol S (Hübner, *J. Chem. Soc.*, p. 1057, 1907).

Les résultats obtenus montrent qu'il ne doit pas exister plusieurs dérivés sodiques de la cellulose, ainsi que l'avaient indiqué Gladstone et Vieweg.

L'auteur fait remarquer, sans y attacher une grande importance, que la différence des nombres de lavage est la même (33), lorsqu'on passe des concentrations de 20 à 30° Tw. et de 30 à 80° Tw.

L'auteur recherche en outre si le lavage à l'alcool absolu du coton traité par la soude n'influence pas son affinité pour les colorants substantifs. Il a constaté que le coton, trempé dans la lessive de soude à 50° Tw., puis soumis à l'extraction au soxhlet par l'alcool absolu à chaud, teint à la benzopurpurine 4 B, prend pratiquement la même nuance que le coton primitif. Il en est de même du coton lavé à l'alcool absolu froid de façon à ne pas décomposer la cellulose sodique ; ce coton prend la même teinte que le précédent.

Discussion. — D'après W. H. Pennington, ces expériences montrent plutôt que la cellulose sodique n'existe pas en tant que composé défini. Il fait en outre remarquer que le coton séché 18 heures à l'étuve renferme encore 6, 7 p. 100 d'humidité.

R.-E. Crowther indique qu'il avait déjà répété les expériences de Vieweg sans pouvoir en confirmer les résultats. Cependant, il a constaté, comme Vieweg, que le coton totalement mercerisé, à la manière ordinaire, absorbe plus de soude que le coton non mercerisé. Il signale en outre ce fait intéressant, que le coton mercerisé ne présente plus les mêmes réactions que le coton non mercerisé ; par exemple, il ne se comporte pas de même à l'acétylation. Mais il se comporte comme le coton ordinaire envers les colorants, ce qui a été également constaté par Pennington.

R. Anspach se demande si la décomposition de la cellulose sodique à l'air n'est pas due à l'action du gaz carbonique.

Hübner répond qu'en ce qui concerne la dessiccation il s'est surtout proposé d'obtenir une matière homogène, et rappelle combien la dessiccation du coton est une opération difficile. Quant à la différence d'absorption de NaOH par le coton mercerisé ou non, elle a déjà été utilisée par Vieweg pour distinguer le coton mercerisé du coton non mercerisé. Il a en outre constaté que le coton mercerisé débarrassé de la soude par lavage à l'eau, puis lavé au soxhlet à l'alcool absolu, possède moins d'affinité pour les colorants substantifs que le coton ordinaire. L'examen microscopique du coton mercerisé, lavé à l'alcool, n'a pas été fait. Ces recherches sont poursuivies.

P. Carré.

MATIÈRES COLORANTES

INDICAN, par MM. **A. G. PERKIN** et **F. THOMAS** (*Chem. Soc. Proc.*, t. XXV, p. 125, 1909).

L'hydrolyse de l'indican par l'acide sulfurique (4 cmc. dans 1.000 cmc. d'eau), à 60°, avec oxydation simultanée à l'air, ne fournit que 85 p. 100 de matière colorante ; il se forme en même temps des produits secondaires bruns. Le rendement est plus élevé (environ 93,5 p. 100), lorsqu'on remplace l'acide sulfurique par une quantité équivalente d'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, il se forme aussi, à côté de l'indigotine, une certaine quantité d'indirubine. L'action de solutions plus concentrées d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique à l'ébullition, en l'absence de l'air, donne aussi des produits bruns insolubles dans les alcalis ; à côté du *brun indoxyle* il a été retiré de ces produits une substance analogue moins soluble dans l'alcool et renfermant 9,65 de N. L'action prolongée de l'acide, à froid (comparez Schunck et Rœmer) [*Ber.*, t. XII, p. 2311, 1879], est analogue ; il se forme aussi du *brun indoxyle*. Le produit brun obtenu par action des acides sur l'extrait des feuilles de l'Indigoferae, diffère du *brun indoxyle* en ce qu'il est soluble dans les alcalis ; il paraît provenir de la condensation de l'indoxyle avec d'autres composés dérivés de la plante. Le sucre pur dérivé de l'indican a été transformé en dérivé acétylé, lequel a été identifié avec l'acétyldextrose (Comparez Tutin, *J. Chem. Ind.*, p. 1289, 1907).

P. Carré.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES

MINÉRAUX. — **Procédé de fabrication industrielle du sulfate de baryum et des carbonates de baryum précipités** [*C.-E. Maistre*] (1re add. 10878, du 26 avril-21 octobre 1909, au B. F. 383758).

Procédé de fabrication des carbonates alcalins [*L. Rivière*] (3e add. 10809 du 9 avril-8 octobre 1909, au B. F. 396448).

Procédé de fabrication de sulfite de sodium et de chlorure d'ammonium [*Friedrich et Cie et F. Hirsch*] (B. F. 402872, 10 mai-19 octobre 1909).

Procédé pour l'extraction des sels de potassium contenus dans les eaux résiduelles (eaux-mères du tartrate de calcium) des fabriques d'acide tartrique [*A. Alberti*] (B. F. 402925, du 10 mai-20 octobre 1909).

Procédé industriel pour séparer des cendres de pyrite, une grande partie des matériaux hétérogènes qu'elles contiennent pour les rendre complètement attaquables par l'acide sulfurique à 52° B. dans le but de préparer le sulfate ferreux et d'en séparer le cuivre si elles en contiennent [*H. Pessolata*] (B. F. 402939, 12 mai-20 octobre 1909).

Procédé industriel de récupération des tartrates contenus dans les matières tartrifères [*J. A. J. Ude*] (B. F. 402999, 13 mai-12 octobre 1909).

Procédé pour la préparation des solutions d'eau oxygénée pure [*O. Dony-Hénault*] (B. F. 403294, du 24 mai-29 novembre 1909).

Procédé de fabrication électrolytique simultanée d'alcalis et de sels [*C.-A. Girard*] (B. F. 403360, 26 mai-3 novembre 1909).

Catalyseur pour la fixation et la libération de l'hydrogène dans les combinaisons organiques. [*Chem. fab. v. Schering*] (B. F. 401876, 8 avril-18 sept. 1909).

Les métaux à action catalytique sont peu ou pas actifs quand ils sont purs ; l'addition d'alcalis ou d'autres métaux leur rend une grande activité.

Procédé pour la fabrication d'éthers composés des phénols chlorés dans la chaîne latérale, ainsi que d'alcools oxy-benzyliques, d'aldéhydes oxybenzoïques et d'acides oxybenzoïques [*F. Raschig*] (B. F. 401845, 8 avril-17 septembre 1909).

Pour faire pénétrer le chlore en totalité dans les chaînes latérales des phénols, on bloque leur hydroxyle par un reste d'acide organique ou inorganique.

Nouveaux dissolvants des matières grasses et huiles essentielles et leur procédé de fabrication. [*Sté Laroche et Juillard*] (B. F. 401704, 4 août 1908-13 sept. 1909).

Les graisses ou huiles sont mélangées à un solvant, comme l'éther, le sulfure de carbone, la ligroïne, puis sulfonées par l'acide sulfurique concentré.

MATIÈRES COLORANTES

COULEURS MINÉRALES. — **Couches de peintures préservatrices** [*F. Bayer*] (B. F. 403103, 17 mai-26 octobre 1909).

Emploi des sels ou anhydrides de combinaisons mercuriques d'acides organiques (acide acétique ou benzoïque, oxymercurique, sel de calcium) (acide butyrique oxymercurique, sel cuivrique) (acide salicylique oxymercurique, sel de plomb).

Une partie de ces composés mélangée avec 23 parties d'un vernis constitue un préservatif pour les peintures, principalement celles des carènes de navires, etc.

Perfectionnements dans le matériel de fabrication des outremers [*L. Royer*] (B. F. 403077, du 17 mai-25 octobre 1909).

Emploi de carborundum dans la confection des fours et récipients servant à la cuisson des matières premières, et emploi de drains spéciaux également à base de carborundum.

AZOÏQUES. — **Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes azoïques et les produits qui en résultent** [*F. Bayer*] (B. F. 402546, du 30 avril-11 octobre 1909).

Ex. 1 : H^2N ⬡ — O — ⬡

+ 1,8 aminonaphtol 4,6 disulfonique

+ H^2N ⬡ — O — ⬡

= noir bleuâtre sur laine.

Procédé de production de colorants monoazoïques jaunes [*Act. Gesell. für Anil. Fabrik.*] (B. F. 401133, du 23 mars-19 août 1909).

On condense la diazo-*p*-toluidine disulfonique avec la phényl-méthyl-pyrazolone. Le colorant formé teint la laine, sur bain acide, en jaune clair. Le colorant dérivé de l'*o*-toluidine sulfo (D. P. 152862), lui, n'est pas soluble dans l'eau.

Procédé de production de colorants azoïques et produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 402030, 14 avril-20 septembre 1909).

Colorants diaminodiphénylurée < *m* ou *p* sulfonilique / *o*-anisidine

ou

< 2. anisidine 4 sulfo / aniline ou crésidine

ou

< α ou β naphtylamine 3-6 ou 4-6 disulfo / *o*-anisidine ou α-naphtylamine

La nuance des colorants formés varie du jaune verdâtre au jaune rougeâtre. Ils sont plus solubles que le *jaune pour coton C.*

Procédé de production de matières colorantes disazoïques secondaires et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 402120, 16 avril-29 septembre 1909).

Les colorants substantifs obtenus sont ceux non décrits dans le B. F. 392589. Le type est : *o*-sulfanilique + *p*-xylidine + 2 amino, 5 naphtol, 1-7 disulfo. Le premier terme peut être les homologues sulfonés, nitrosulfonés, les α ou β-naphtylamine disulfo, etc. Les colorants obtenus varient du rouge-bleuâtre au violet et bleu.

Procédé pour la production de colorants jaunes et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 402200, 19 avril-30 septembre 1909).

Combinaison des diazotoluidines ou de leurs dérivés sulfoniques avec les 1 sulfo-aryl, 3 méthyl, 5 pyrazolones ou leurs dérivés non sulfonés et sulfonant les colorants formés. Les couleurs formées teignent la laine sur bain acide, en nuances jaunes grand teint.

Procédé de production de matières colorantes azoïques tirant directement sur coton et les colorants qui en dérivent [*F. Bayer*] (B. F. 402126, 16 avril-29 septembre 1909).

Combinaison des amino-azoïques de la série du benzène ou du naphtalène — excepté ceux dérivés du périaminonaphtol ou sulfoniques, avec les acydyl-2-aminonaphtol-7-sulfo ou 1,7 disulfo.

Ex. : amino-azobenzène + λ et éthylurééthane-5-naphtol, 1,7 disulfo.

Le colorant formé teint directement le coton en rouge écarlate.

Le brevet mentionne 40 colorants allant de l'écarlate au rouge et violet et au bleu.

Procédé de matières colorantes disazoïques et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 403208, du 21 mai-28 octobre 1909).

On combine les tétrazo des *m* et *p*-diaminodiphénylurée ou leurs homologues avec 1 mol. *m*-phénylènediamine, ou homologue, *m*-aminophénol, résorcine.

Les colorants formés teignent le coton et se développent avec la diazo-*p*-nitraniline. On obtient ainsi des bruns nourris se rongeant en blanc pur.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Procédé pour la production de dérivés de colorants sulfonés.** [*L. Cassella*] (B. F. 401944, 14 août 1908-21 septembre 1909.)

Introduction d'halogène dans les colorants soufrés dérivés des indophénols ou de leurs leuco. Les nouveaux

colorants ont une nuance vive et sont solides au lavage, à la lumière et au chlore.

Ex. : 20 kilogrammes colorant dérivé de la *p*-diméthylamino-*p*-oxy-diphénylamine, 200 kilogrammes acide formique concentré sont refroidis à zéro et on fait passer 10 kilogrammes de chlore. On distille l'acide formique, lave le résidu à l'eau et au carbonate. Le colorant teint le coton au bain de sulfure de sodium, en une nuance beaucoup plus rougeâtre et plus vive que celle du colorant primitif.

Production de nouveaux colorants sulfurés de la série anthracénique. [*Soc. Ind. Chimique*] (B. F. 403025, 14 septembre 1908-23 octobre 1909).

On chauffe à 200-240° C. avec du soufre ou du polysulfure la 2-méthylbenzanthrène correspondant à la 2-méthylanthraquinone ; on a un colorant teignant le coton, en cuve alcaline à l'hydrosulfite, en vert bleu allant au noir vert.

INDAZINES. — **Colorants pour fibres animales et combinaisons, procédés et applications permettant d'obtenir ces colorants** [*H.-R. Vidal*] (1re add. 10856, du 29 août 1908-21 octobre 1909, au B. F. 391465).

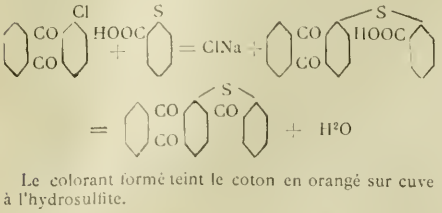
Au lieu d'opérer en milieu neutre, comme il est indiqué dans le brevet principal, on opère en milieu alcalin, ce qui régulariserait la réaction.

ANTHRACÈNE. — **Production d'une série de nouveaux dérivés et colorants de l'anthracène et leurs applications en teinture.** — (12e add. 10901, du 30 avril-9 novembre 1909, au B. F. 349531).

L'*isoviolanthrène* de la 9e add., par l'action des halogènes, fournit de nouveaux colorants plus éclatants de nuances violet-rougeâtre avec le chlore, violet-bleuâtre avec le brome.

Procédé de production de nouveaux composés anthracéniques et les produits qui en dérivent [*F. Bayer*] (B. F. 402741, 5 mai-15 octobre 1909).

Condensation des anthraquinones halogénées avec la thiosalicylique ou ses dérivés, et déshydratation du produit obtenu.



Le colorant formé teint le coton en orangé sur cuve à l'hydrosulfite.

Procédé de production de colorants de la série anthracénique teignant sur cuve et les produits qui en dérivent [*F. Bayer*] (B. F. 403259, 22 mai 1909-29 octobre 1909).

Condensation des *p*-amino-alcoyloxy-anthraquinone avec des anthraquinones *p*-halogénées.

Ex.: On fait bouillir 6 heures, 30 kilogrammes 1-4 amino-méthoxy-anthraquinone, 30 kilogrammes de chlor-anthraquinone, 4 kilogrammes chlorure cuivreux, 25 kilogrammes acétate de sodium anhydre et 30 kilogrammes naphtalène. Le colorant est précipité par addition de benzine, à 40-50° C., on l'essore. Il teint le coton en bordeaux sur cuve. Les autres colorants obtenus sont aussi bordeaux ou violets.

Procédé de production des nouveaux dérivés de la série de l'anthracène et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 403205, 21 mai-28 octobre 1909).

Condensation des 1-amino-anthraquinone ou de leurs dérivés avec l'épychlorhydrine et sulfonation.

Ex. : On chauffe plusieurs jours à 30-35° C. 150 p. 1-4-diaminoanthraquinone, 1500 p-acide acétique glacial, et 375 p. épychlorhydrine, jusqu'à coloration bleue. Le produit condensé est filtré et séché. On le sulfone avec 16 p. 6 d'acide sulfurique concentré, à 30° C. Après solubilisation, on précipite par le sel, dans l'eau glacée.

Le colorant teint la laine en nuances bleu pur.

INDIGO. — **Production de nouveaux colorants verts teignant sur cuve.** [*Soc. Ind. chimique*] (B. F. 402150, du 17 avril-29 septembre 1909).

L'indoxyl ou l'acétindoxyl engendre avec les α-dérivés de la β-naphtisatine de la formule générale :

$$C^{10}H^{6}\left\langle\begin{matrix} N \\ CO \end{matrix}\right\rangle C = X$$

comme les mono ou dibromo-β-naphtisatine, et des produits de condensation qui, par les halogènes, se transforment en nuances vertes teintes très solides.

FIBRES TEXTILES

SOIES ARTIFICIELLES. — **Procédé de renforcement des corps cellulosiques et albuminoïdes.** [*X. Eschalier*] (4e add. 10760, du 31 mars-28 septembre 1909, au B. F. 374724).

Les solvants autres que l'eau, comme l'alcool, l'acétone, etc., peuvent être employés aussi bien au sthénosages en bain plein qu'au sthénosage par dessiccation. L'acétone est particulièrement indiquée comme dissolvant des agents de renforcement.

Procédé pour la teinture de la cellulose d'acétyle. [*Soc. Knoll et Cie*] (1re add. 10783, du 5 avril 1909-28 septembre 1909, au B. F. 383636).

Au lieu de traiter la cellulose acétyle par des matières organiques, on fait agir sur elle des acides anorganiques et on la teint ensuite avec une solution aqueuse par les procédés connus. Le traitement par un acide minéral (5 minutes dans l'acide chlorhydrique concentré) augmente l'élasticité de la cellulose acétylée.

Procédé de préparation de solutions d'hydrate d'oxyde de cuivre ammoniacal colloïdal pour la fabrication des fils et filaments de cellulose. [*Soc. le Crinoïd*] (B. F. 401741, 6 août 1908-13 septembre 1909).

L'oxyde hydraté ammoniacal colloïdal de cuivre dissout, par litre, jusqu'à 110-120 grammes de cellulose

contre 56 grammes que dissout l'ammoniure de cuivre. Pour obtenir économiquement l'oxyde colloïdal, on prépare deux liqueurs :

La liqueur A, pour être pure, doit contenir un hydrate cuivrique correspondant au maximum à 15 grammes d'oxyde de cuivre ou 12 grammes de cuivre actif. Une solution de cette force dissout 30 grammes de cellulose par litre; avec une teneur aussi faible, cette liqueur relativement bon marché à préparer n'a pas grand intérêt pratique, la concentration en cellulose n'étant pas suffisante pour donner à la filature des fils souples et résistants. D'après la présente invention, une liqueur A plus concentrée peut être employée avec des résultats pratiques et utiles si elle est mélangée avec la liqueur B dans des proportions telles que le mélange en résultant ne contienne pas plus de 12 grammes par litre de cuivre actif fourni par la liqueur A. Comme la liqueur B peut être préparée avec une grande concentration en cuivre actif susceptible de dissoudre 110 et 120 grammes de cellulose par litre, une dissolution convenable contenant, par exemple, 80 à 90 grammes de cellulose par litre en solution peut être fabriquée par l'addition en mélange de la liqueur A, meilleur marché, avec la liqueur B en proportions convenables.

Liqueur B. — La liqueur B se prépare à froid par l'action concomitante de l'oxygène de l'air et de l'ammoniaque sur le cuivre métal (B. F. 374277, du 12 avril 1906).

L'opération est arrêtée selon la concentration en oxyde de cuive ammoniacal nécessaire pour dissoudre, — additionnée de la liqueur A, — une quantité donnée de cellulose, en vue de fabriquer un fil soyeux d'une résistance et d'un poids spécifique déterminés.

Le produit est soumis en dernier lieu à l'ammoniadialyseur, pour le débarrasser des impuretés qu'il renferme encore.

Exemple. — Par exemple, une solution convenable pour dissoudre 90 grammes de cellulose par litre contiendrait :

Liqueur A : 400 centimètres cubes. — Oxyde hydraté ammoniacal colloïdal de cuivre contenant :

15 grammes CuO = 12 grammes Cu

pour dissoudre 30 grammes de cellulose.

Liqueur B : 600 centimètres cubes. — Oxyde hydraté ammoniacal colloïdal de cuivre contenant :

30 grammes CuO = 24 grammes Cu

pour dissoudre 60 grammes de cellulose.

Ces proportions sont données comme exemple et peuvent varier suivant la qualité du fil qu'on veut obtenir.

La cellulose doit être soumise à l'action du solvant à l'état pur, quelle que soit son origine, soit qu'elle provienne du coton, de la fibre de bois ou autre source.

Elle doit subir un traitement préparatoire pour éliminer les produits non cellulosiques et transformer la masse de la cellulose en orthocellulose soluble apte à se dissoudre dans la liqueur de cuivre et produire dans des conditions physiques et mécaniques adéquates un fil brillant souple et résistant.

Procédé pour la fabrication de combinaisons formées de la cellulose [*L. Lederer*] (B.F. 402072 du 5 avril-25 septembre 1909).

On file un mélange de 6 p. d'une dissolution de nitrocellulose et de 2 p. de cellulose acétylée dans 16 p. tétrachlorure d'acétylène et 27 p. d'acétone.

Le liquide obtenu est homogène. Les produits sont dénitrifiés. Ils absorbent bien les matières colorantes — comme les soies de cellulose ou de nitrocellulose — et sont insensibles à l'humidité, comme la soie à l'acétate.

Nouveau dissolvant des celluloses nitrées servant à la fabrication de produits artificiels, tels que fils, pellicules, tissus et plumes. [*J.-M. de Sauverzac*] (B. F. 402950, 12 septembre-20 octobre 1909).

On prend : 50 gr. cellulose nitrée,
10 gr. chlorure d'aluminium,
100 cc. d'alcool.

Cette solution peut être diluée avec les solvants ordinaires de la nitrocellulose (éther, acétone, ac. acétique), et même avec de l'eau (80 p. 100), ce qui permet d'obtenir des fils très élastiques et très souples.

BLANCHIMENT. TEINTURE. IMPRESSION. APPRÊTS

TEINTURE : **Procédé d'imprégnation rapide à froid des fibres végétales.** [*P. Hoffmann et E. Decaster*] (B. F. 402041, 15 avril-24 septembre 1909).

Les auteurs remplacent l'action du débouillissage préliminaire du blanchiment et de la teinture, en ajoutant aux bains une solution aqueuse d'un phénol comme l'*o*, le *m*, ou le *p*-crésylol, les xylénols ou leur mélange industriel. Pour éviter l'odeur de ces corps, on utilise leurs dérivés monosulfoniques.

Ces produits n'auraient pas les inconvénients de ceux qui ont été déjà préconisés pour arriver au même but : alcools, aniline, sulforicinates, savon monopole, etc.

IMPRESSION : **Procédé d'obtention de planches de dessins pour l'impression de velours, peluche, etc.** [*A. Deutsch*] (B. F. 401855, 8 avril-18 septembre 1909).

D'après la présente invention, une provision d'éléments de dessins (feuilles, fleurs, etc., de formes différentes) sont fabriqués dans des plaques de laiton ou de zinc qui ont été estampées ou découpées au moyen d'une scie à contourner, ou encore coulées. Ces différentes pièces peuvent ensuite être réunies pour former des dessins d'espèces très diverses.

Dans le but d'obtenir des planches de dessins utilisables pour l'impression du velours, la planche creuse en fonte, susceptible d'être chauffée, d'une presse à vis est couverte avec du papier, et, sur le papier, les divers éléments du dessin sont collés d'après un dessin donné, de telle sorte qu'ils reproduisent le dessin représenté sur le modèle. Avec la planche de dessin ainsi obtenue suivant un dessin donné, le velours est alors imprimé ou gaufré à la manière habituelle.

Si l'on veut passer à un autre dessin, les pièces collées sur la planche de la presse sont simplement retirées et, soit qu'on le veuille, soit que les circonstances l'exigent, elles sont réunies en un nouveau dessin avec des pièces prises dans la provision.

Production d'un brun d'oxydation avec effets en blanc et en couleur. [*Badische*] (1re add. 10906, du 1er mai-9 novembre 1909, au B. F. 357462).

Pour nuancer le brun paramine, il suffit d'ajouter à la *p*-phénylène diamine un aminophénol.

Bain de foulardage pour brun. — Faire dissoudre :

10 grammes *p*-phénylènediamine;
4 — o-aminophénol;
2 — *m*-aminophénol;
16 — sel ammoniac;
16 — chlorate de sodium;
15 centimètres cubes solution de vanadate d'ammonium à 1 p. 1000 dans 1 litre d'eau et filtrer s'il y a lieu. On peut employer le bain tel quel ou après l'avoir étendu d'eau.

Bain de foulardage pour imitation de bistre de manganèse. — Faire dissoudre :

9 grammes *p*-phénylènediamine;
6 — *m*-aminophénol;
1 — *o*-aminophénol;
20 — sel ammoniac;
20 — chlorate de sodium;
16 centimètres cubes solution de vanadate d'ammonium à 1 p. 1000 dans 1 litre d'eau et filtrer s'il y a lieu.

Bain de foulardage pour brun olive. — Faire dissoudre :

7 grammes *p*-phénylènediamine;
7 — *m*-aminophénol;
20 — sel ammoniac;
20 — chlorate de sodium;
16 centimètres cubes solution de vanadate d'ammoniaque à 1 p. 1000 dans 1 litre d'eau.

Bain de foulardage pour brun. — Faire dissoudre :

12 à 15 grammes *p*-phénylènediamine;
20 — chlorate de sodium;
20 — sel ammoniac;
10 à 20 grammes ferrocyanure de potassium dans de l'eau et porter à 1 litre.

Bain de foulardage pour noir. — Faire dissoudre :

30 grammes *p*-phénylènediamine;
30 à 40 — sel ammoniac;
30 à 40 — ferrocyanure de potassium;
30 à 35 — chlorate de sodium
dans de l'eau et porter à 1 litre.

Traitement. — Foularder, faire sécher — imprimer éventuellement une réserve composée d'acétate de sodium, de sulfate de potassium et de rongalite C, épaissie à la gomme — vaporiser 5 à 10 minutes, laver et savonner s'il y a lieu.

Procédé pour produire en impression des nuances bleues, violettes et lilas solides au lavage et à la lumière. [*Sté Industrie chimique*] (B. F. 403018, 14 septembre 1908-23 octobre 1909).

On imprime un mélange d'indigo et de ses dérivés halogènes.

Exemple I.

90 grammes de tétrabromindigo (pâte à 10 p. 100) obtenu suivant le brevet n° 375514 précité.
30 — d'indigo pur en pâte à 20 p. 100.
620 — d'épaississant DG.
60 — de glycérine.
140 — de carbonate de potassium.
60 — d'hydrosulfite NF concentré.
1.000 grammes.

Épaississant DG :

450 grammes de dextrine.
200 — d'eau.
350 — d'épaississant à la gomme du Sénégal à 1.000 : 2.000.
1.000 grammes.

Après impression, on sèche la marchandise et passe durant 2 à 3 minutes au Mather-Platt à 100-103° C. Il faut éviter une température trop élevée, sans quoi l'on obtiendrait des nuances plus ternes et plus faibles. On expose à l'air, ou bien on abandonne les pièces à elles-mêmes avantageusement pendant un certain temps, on rince à l'eau froide et savonne ensuite pendant un quart d'heure au bouillon avec 2 à 4 grammes de savon de Marseille et 1 à 2 grammes de soude calcinée.

Exemple II.

90 grammes de tétrabromindigo en pâte à 16 p. 100.
30 — d'indigo pur en pâte à 20 p. 100
560 — d'épaississant DG.
60 — de glycérine.
200 — de soude caustique à 36° B.
60 — d'hydrosulfite NF concentré.
1.000 grammes.

Imprimer, etc., comme indiqué dans l'exemple I.

Exemple III.

90 grammes de violet ciba B ou R en pâte (brevet français n° 372627).
50 — d'indigo pur en pâte à 20 p. 100.
600 — d'épaississant DG.
60 — de glycérine.
140 — de carbonate de potassium.
60 — d'hydrosulfite NF concentré.
1.000 grammes.

Imprimer, etc., comme indiqué dans l'exemple I.

Exemple IV.

100 grammes d'héliotrope ciba B en pâte à 10 p. 100 (brevet français n° 372627).
50 — d'indigo pur en pâte à 20 p. 100.
590 — d'épaississant DG.
60 — de glycérine.
140 — de carbonate de potassium.
60 — d'hydrosulfite NF concentré.
1.000 grammes.

Procédé pour produire des dessins et des effets de couleur sur les matières textiles. [*J. Hubner*] (B. F. 403303, 24 mai-30 octobre 1909).

Dans la réalisation de ce procédé, on traite les matières textiles et les tissus de coton en particulier avec des agents mercerisants, tels que la soude caustique par exemple, avec ou sans tension. On lave ensuite, ou bien on peut éviter le lavage suivant la nature ou la concentration des agents de mercerisage employés. On peut blanchir les tissus, soit avant, soit après le traitement, par les agents de mercerisage.

Les tissus, après le traitement décrit plus haut, et lorsqu'ils sont encore à l'état humide, sont gaufrés, calandrés, cylindrés ou imprimés avec un dessin ou avec différents dessins, ou bien encore avec des gravures au trait ou autres, de toute manière connue, comme par exemple au moyen de rouleaux, de plaques, de blocs gravés, etc., et avec ou sans l'application de la chaleur aux rouleaux, plaques, etc.

Il est important que le calandrage, le gaufrage ou l'impression du tissu ait lieu pendant que ce dernier est encore humide après le traitement par les agents de mercerisage.

Une autre caractéristique de ce procédé consiste à teindre les tissus traités de la manière déjà décrite, soit directement, soit par mordançage, et en les soumettant ensuite à la teinture de la manière ordinaire, avant ou

après le séchage. On arrive à produire ainsi de nouveaux effets en soumettant à la teinture des tissus ainsi traités.

Jusqu'à maintenant, on obtenait des dessins de couleurs foncées sur fonds de couleurs claires ou *vice versa*, par différents procédés et principalement par ceux appelés : procédés de demi-enlevage. On pourra produire des effets similaires en soumettant à la teinture le tissu traité comme décrit plus haut, car les parties cylindrées ont moins d'affinité pour les matières colorantes et pour les mordants, et la différence dans la vigueur des nuances peut être réglée par la profondeur de la gravure du dessin, la pression, la chaleur, etc., employées. On peut donc ainsi produire une variation dans la vigueur de la nuance du tissu, par une simple impression avec un seul rouleau.

On peut produire des effets de couleur en employant toutes les matières colorantes connues, soit seules, soit en combinaison, telles que les couleurs en usage pour la teinture directe du coton, les alizarines, les couleurs basiques, indigo, noir d'aniline, etc.

APPRÊTS: **Procédé pour empêcher la ramie et autres tissus de se mouiller par l'eau et pour les colorer de façon permanente sans l'emploi de teintures.** [*Vve Hart*] (B. F. 402415, 26 avril-7 octobre 1909).

On presse les fibres et les tissus dans un mélange de gomme tragasol, de caséine, d'huile, de soude caustique de pigment et d'eau, puis dans un bain d'alun, puis d'eau.

Machine à calandrer. [*W. Harrop et P. Farrell*] (B. F. 402471, du 27 avril-9 octobre 1909).

L'invention a rapport à une plaque fixe de guidage pour les rubans disposée entre les cuillers et les cylindres étireurs et dont le bord supérieur est en forme de courbure longitudinale ayant son point le plus bas au centre. La plaque est ajoutée entre les supports horizontaux et verticaux, les lanières étant guidées spécialement.

Machine à lisser le velours ou autres étoffes analogues. [*F. Schaw et Whitefield velvet and cord dyeing Compagny limited*] (B. F. 402279, 6 mai-16 octobre 1909).

Emploi d'une table à surface concave et légèrement excentrique combinée avec un tambour à réglettes à ressort, le rayon de courbures de la table étant plus grand que celui du tambour.

Procédé intensif d'épaillage chimique des laines et tissus de laine. [*V. Floquet*] (B. F. 402847, 8 mai-18 octobre 1909).

Addition d'eau oxygénée au bain acide, pour faciliter l'oxydation des matières végétales.

Appareils et machines qui permettent d'obtenir des perles et des gouttelettes sur les tissus, papiers et autres objets, et les produits nouveaux qui en dérivent. [*P.-V. Renard*] (B. F. 403067, 15 mai-25 octobre 1909).

Peigneuse mécanique pour franger les tissus. [*F. Strypsteen*] (B. F. 403219, 22 mai-28 octobre 1909).

Cette machine est destinée à peigner les franges de tissus d'ameublement ou de serviettes, nappes, etc.; peignage fait manuellement jusqu'ici.

Articulation des pinces de machines à dérailler. [*J.-C. Richardier*] (B. F. 403275, 25 mai-29 octobre 1909).

Perfectionnement des machines à lainer. [*J. Verrière*] (B. F. 403348, 25 mai-30 octobre 1909).

On supprime toute commande mécanique des rouleaux travailleurs lainant à poil et à contre-poil, au moyen de rouleaux divisés en parties alternées de deux diamètres différents, les parties faibles étant garnies d'épingles dirigées dans le sens de rotation du tambour, les parties fortes étant garnies d'épingles en sens contraire; parties fortes et faibles étant alternées sur la circonférence du tambour.

Procédé perfectionné de fabrication de tissu-liège. [*C. Poulet*] (B. F. 402776, 6 mai-16 octobre 1909).

Pour boucher les trous et cavités du liège employé en lames minces, on les emplit de petits morceaux de liège au moment où la nappe de liège est enduite de colle destinée à la fixer sur le tissu.

CUIR, PEAUX : **Procédé de traitement de peaux, cuirs, poils, fourrures, plumes, tissus et filés.** [*H.-R. Vidal*] (1re add. 10857, du 29 avril-21 octobre 1909, au B. F. 391466).

Emploi du tétrachlorure et du sulfure de carbone comme solvant.

BOIS : **Procédé de teinture, d'imprégnation et de conservation du bois par réaction chimique.** [*A. Juhn et M. Grunhut*] (B. F. 402527, du 29 avril-11 octobre 1909).

Dans le bois soumis à l'action de la vapeur, on refoule l'une après l'autre deux solutions, qui agissent l'une sur l'autre et forment la couleur qui pénètre ainsi uniformément les fibres du bois.

PAPIER. — **Procédé pour la fabrication de papiers peints et machine pour son exécution.** [*F.-A. Brockhaus*] (B. F. 402636, du 1er mai-15 octobre 1909).

Ce procédé pour la fabrication de papiers peints est caractérisé par l'emploi de cylindres à imprimer et à frapper ; une reproduction galvanoplastique de l'empreinte du modèle en nature est appliquée autour d'un cylindre, duquel s'approche, avec une pression croissante, un cylindre élastique revêtu d'une matière à durcissement lent, dans le but de transformer ainsi cette matière élastique en une matière en relief rigoureusement fidèle de sorte qu'en encrant la matrice, les bandes de papier peuvent être frappées et imprimées en même temps. Des ajutages, qui projettent des couleurs et qui sont réglables, peuvent produire en outre des effets de couleurs multiples.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre.

Tours, Imprimerie E. Arrault et Cie.

TABLES GÉNÉRALES ALPHABÉTIQUES DE L'ANNÉE 1909 (t. XIII)

I. Table des Matières. — II. Table des auteurs. — III. Table des couleurs. — IV. Table des brevets : A, par numéros ; B, par noms d'auteurs ; C, par ordre de matières.

I. — TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

Acide de Caro, par Mol. *R. Willstaeler* et *E. Hauenstein*, 369.

Albuminoïdes (Contribution à l'étude des), par MM. *H. Damianovich* et *L. Guglialinelli*, 162.

Amidon (Préparation et propriétés de quelques éthers de l'), par M. *J. Traquair*, 182

Amines aromatiques (Application aux de la synthèse de l'acide salicylique de Kolbe, par M. *J. Houben*, 51.

P.-aminoacetophenone (Quelques matières colorantes azoïques dérivées de la), par MM. *Henry A. Torrey* et *Warren Mac Pherson*, 325.

Aniline (Voy. *Acide picrique*).

Anthranilique (Réaction caractéristique de l'acide), par M. *B. Pawlewski*, 21.

Anthraquinone (Sur les mercaptans de l'), par M. *L. Gallermann*, 52.

Antimoine (Sur un nouveau sel d') destiné à remplacer l'émétique, par MM. *O. Finckh*, *G. Silber* et *Th. Mayer*, 104 — Rapport sur ce travail, par M. *Noelting*, 104.

Aposafranine (L'azoxine analogue de l'), par MM. *F. Kehrmann* et *W. Gresly*, 199.

Apprêts. Sur le procédé de traitement des fils et tissus de M. E. Azostini, par M. *Prud'homme*, 121. — (Les progrès dans l') des fils et des tissus, par M. *C. F. Gohring*, 329.

Azoïques (Position du groupe diazo dans les colorants), par MM. *W. Scharwin* et *Kalianoff*, 24. — (Sur les colorants), insolubles par M. *H. Stark*, 170. — (Dérivés des aminosulfonamines), par MM. *G. Morgan* et *F. Micklethwait*, 166. — Nouveaux colorants noirs polyazoïques, dérivés du tetrazodiphényle et résorcine, par M. *L. Paul*, 53. — (Mécanisme de la formation des), par MM. *O. Dimroth* et *M. Hartmann*, 172. — (Colorants tris-), avec la résorcine, par M. *F. Mulhert*, 105.

Benzine et benzol, par M. *H. Schelenz*, 110.

Bibliographie. — *Lehrbuch der chemischen Technologie der Gespinsfasern*, par le docteur Georg. von Georgievics, 32. — *The Methods of Textile Chemistry*, par M. Frédéric Dannerth, 32. — *Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege*, par M. J.-V. Formanek et E. Grandmougin, 64. — *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, par M. Ad. Wurtz, 96. — *Histoire du développement de la chimie depuis Lavoisier jusqu'à nos jours*, par M. A. Ladenburg, 96. — *Traité complet d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*, par MM. J. Post et B. Neumann, 148. — *La Chimie industrielle moderne*, par M. Francis J.-G. Beltzer, 149. — *Organische Farbstoffe-Erganzung der Vorlesungen über chemische Technologie*, par le docteur H. Wichelhaus, 150. — *Mallmaterialienkunde als Gredlage der Malleehnik, fur Kunststudierende Künstler, Maler, Lackierer Fabrikanten und Händler*, par M. A. Eibner, 150. — *Encyclopédie universelle des industries linctoriales et des industries annexes*, publiée sous la direction de M. Jules Garçon, 150. — *Le Mercerisage et les machines à merceriser*, par MM. A. Chaplet et H. Rousset, 151. — *Memento du chimiste*, par MM. A. Haller et Ch. Girard, 151. — *Laboratory manual of dyeing, and textil chemistry*, par M. Merritt Matthews, 152. — *Die gesamte moderne Halfarberei mit besonderer Berüchsichtigung der Fabrikations-Weye*, par M. Friedrich Aix, 152. — *Die unterscheidung von baumwolle und Leinen*, par le docteur Alois Hersog, 152.

Blanchiment (Procédé électro-chimique de), par M. *E.-A. Pouzene*, 3. — (Dosage de l'alcalinité des solutions de poudre pour), par M. *J.-P. Orton* et *W.-J. Jones*, 321. — (Remarques sur les lessives de) électrolytique, par M. *F. Foerster*, 331. — (Voy. aussi *Laine*.)

Bleu ciba et sel d'indigo, par M. le docteur *H. Neuenhaus*, 98, 258 — et sel d'indigo), par M. *C. Fehling*, 157. — (Voy. aussi *Colorants ciba*, *Impression*).

Brevets d'invention. — Réponse du berger à la bergère, 61. — (Le projet de loi sur les), et l'obligation d'exploiter, 239. — Modifications projetées à la loi relative aux brevets français, 119.

Campêche. Ses actions secondaires, par M. *P. Heermann*, 328. — (La teinture du noir au) en continu, sur tissus de coton, par M. *E. Montavon*, 348.

Camphre (L'industrie du) en Chine, 32.

Carombier (Emploi des teres de), par MM. *M. Lamb* et *F. Farrell*, 202.

Caséine (Applications sur la), par M. *F. Richardson*, 237.

Cellulose (Action de la soude caustique sur la), par M. *Wieweg*, 90-91. — (Problèmes des industries de la) et soie artificielle par M. *C. Schwalbe*, 107. — et l'industrie chimique), par MM. *C. Cross* et *Bevan*, 200. — Action du persulfate d'ammoniaque sur la), par M. *H. Ditz*, 205. — (Sur les hydrates de), par MM. *H. Ost* et *J. Westhoff*, 207. — (Action de l'acide oxalique sur la), par M. *E. Knecht*, 329.

Chaux (Procédé de dosage de la) vive, par M. *Poepel*, 91. — (Chlorure de) cristallisé, par MM. *K. Orton* et *W. Jones*, 198.

Chromate de plomb (Propriétés colorantes du), par M. *Léo Vignon*, 316.

Chromophores sans double liaison, par MM. *H. Haufmann* et *J. Fritz*, 170.

Colloïdes (Voy. aussi *Fibres*).

Colophane (Réaction colorée de la), par M. *P. Foersler*, 197.

Colorants (Voy. aussi *Fibres*).

Colorants bleus soufres, par M. *A. Bernthsen*, 52.

Colorants ciba (Sur les), par M. *G. Engi*, 105 (Voy. aussi *Impression*).

Colorants indigoïdes (Emploi des) comme couleurs à l'huile, par M. *A. Eibner*, 198.

Colorants substantifs copulables (Sur la teinture avec les), par MM. les docteurs *L. Caberti*, *M. Della Valle* et *C. Fornara*, 155.

Coton mort, par M. *R. Haller*, 90. — (Taches de plomb sur fils de), par M. *W. Pennington*, 238. — Taches dues au silicate de soude, par M. *W. Pennington*, 238. — (Sur la nitration du), par M. *C. Piest*, 329. — (Sur la présence du fer dans le) mercerisé, par M. *Léon Lefèvre*, 281; MM. *Léon Lefèvre* et *Emile Blondel*, 313. — Action de la lessive de soude sur le), par MM. *J. Hubner* et *Tellscher*, 369.

Couleurs (Sur les) des artistes peintres, par M. *R. Wilson*, 87.

Dianthraquinonyle phénylenediamine (Sur les), par MM. *E. Laube* et *C. Kœnig*, 171.

Diazoïques (Décomposition des solutions de), par MM. *A. Hantsch* et *K. Thompson*, 106.

Dinitrosoresorcine (Fond mordé à la) au chrome, rongé par des sulfites alcalins additionnés de matières colorantes, par M. *Félix Binder*, 262.

Douanes (Sur le système adopté par la direction des) italiennes pour la détermination des apprêts dans les tissus finis, par M. *Giovanni Taglioni*, 221.

Ellagique. Préparation artificielle et constitution de l'acide ELLAGIQUE [*P. Sisley*], 285.

Encres aux sels de fer et à l'acide gallique, par MM. *T. Silbermann* et *H. Ozorovitz*, 89.

Enseignement (L') pratique en général et en particulier celui de la chimie; éducation et recherche en chimie appliquée par M. le professeur *R. Meldola* (F.R.S.), 266, 287.

Extraits tannants (Détermination des liqueurs de cellulose au sulfite dans les), par MM. *H. Procter* et *S. Hirst*, 162.

Fibres animales (Pouvoir réducteur des), par M. *G. Ulrich*, 27.

Fibres (Applications des réactions entre les) textiles et les gaz, par M. *F. Erban*, 173. — Réaction entre l'acide picrique et les colloïdes de la), par MM. *W. Dreaper* et *W. Stokes*, 179. — (Réactions entre les) et les colorants, par MM. *W. Dreaper* et *A. Wilson*, 180. — (Teinture des artificielles, par M. *C. Clément*, 177. — de l'Inde, 330. — (Nouvelle textile, 218. — Relations entre l'absorption de l'humidité et des matières colorantes par les) textiles, par M. *S. Higgins*, 171.

Flavanthrene (Produits de réduction du), par M. *R. Scholl*, 21. — (Produits de réduction du), par MM. *R. Scholl* et *W. Neovius*, 49.

Supplément au numéro du 1er décembre 1909.

*

Fleurs (Sur la coloration artificielle des), par M. *H. Duchaussoy*, 126.
Fluorescence (Sur la) des substances organiques, par M. *J. Stark*, 105.
Fourrures (Voy. *Poils*).
Fusion de la Société pour l'Industrie chimique et de la Fabrique Balaise de produits chimiques, 31.
Gélatine (Combinaison de la) et du tanuin, par M. *J. Wood*, 198.
Goudron de houille (Voy. *Matières colorantes*, *Substances alimentaires*).
Hélianthine (Action de l'acide nitrique étendu sur l'), par M. *J. Fox*, 22.
Huile (Recherches sur l') pour rouge turc et ses dérivés, par MM. *A. Grun* et *M. Woldenberg*, 161. — tournantes (Mélanges d'huiles pour rouge ou avec les glycérides), par M. *F. Erban*, 321.
Hydrate cellulose (Chimie des), par M. *C. Schwalbe*, 203.
Hydrazines (Scission des) et tétrazones aromatiques, par M. *H. Wieland*, 53.
Hydrocarbures aromatiques (Voy. *o*-nitrobenzaldéhyde).
Hydrocellulose (Formation de l') au moyen de l'acide sulfurique, par MM. *G. Buttner* et *J. Neumann*, 206. — Sur la formation au moyen de l'acide sulfurique, par *C.-W. Schwalbe*, 369.
Hydrosulfite (Réduction des matières colorantes du groupe triphénylméthane et des composés azoïques par l') de soude, par MM. *O. Fischer*, *A. Fritzen* et *S. Eilles*, 324. — (Analyse de l') formaldéhyde, par M. *W. Greaves*, 28.
7-Hydroxy-β-naphto-quinone (Composés d'azonium et azoïques dérivés de la), par MM. *F. Kehrmann* et *R. Brunel*, 22.
Impression (Sur quelques essais d'), avec les couleurs ciba, par M. *Fehling*, 14. — (Bleus bon marché pour fabriques d'), ne possédant pas de cuve à indigo, par M. *Edouard Steiner*, 44. — (L') des tissus au Brésil. A propos de la récente exposition de Rio de Janeiro, par M. *Edouard Steiner*, 100. — (Situation des produits chimiques et de l') sur tissu dans la région rouennaise, 152. — (Voy. aussi *paranitro-o-anisidine nitrosamine*, *réserves rongeant rouge d'alizarine*.)
Imprimer (Machines à). (Commande électrique.) Rapport de MM. *Zweifel Venables* et *Kammerer*, sur le travail présenté par les ateliers d'Oerlikon et la maison J. Heilmann et Ce, 82. — (Résumé du mémoire présenté par les ateliers d'Oerlikon sur la commande électrique des machines à) de la maison J. Heilmann et Ce, 83.
Indanthrène (Sur les couleurs d'), par M. *R. Bohn*, 28.
Indican, par MM. *G. Perkin* et *F. Thomas*, 371.
Indiennes (Manufacture d'), Besselièvre fils et Ce, à Rouen, 32.
Indigo (Nouvelle synthèse dans le groupe de l'), par MM. *H. Wieland* et *E. Gmelin*, 88. — Voy. aussi *Bleu ciba*, *Thioindigo*). — Etat actuel de sa culture, 347. — Dosage dans le coton teint, M. *E. Knecht*, 366, 368.
Indigoïdes (Colorants), par MM. *P. Friedlaender*, *A. Bezdzik* et *R. Schuloff*, 23.
Indigotine (Sur un nouvel isomère de l'), par M. *A. Wahl*, 153.
Indulinique (Note sur la formation de colorants de la série), par M. *Ch. Gassmann*, 236. — Rapport sur ce travail, par M. *Noelting*, 236.
Industrie chimique (L') au Japon, 193. — en Italie, 226.
Industrie électro-chimique (L') en Suisse, 190.
Industries textiles (La recherche technique et les), par M. *W. P. Dreaper*, 359.
Iso-indogénides (Les), par MM. *A. Wahl* et *P. Bagard*, 314.
Jaune (Changement de couleur du) de chrome, par M. *K. Jablezynski*, 172. — (Le) métanile comme indicateur, par M. *E. Linder*, 28.
Laine (Traitement de la) des tissus de laine et des tissus mixtes par des agents oxydants, par M. *H. Kammerer*, 28. — (Teinture directe et feutrage de la), par M. *Ed. Justin-Mueller*, 75. — (Chlorée), par M. *H. Pearson*, 175. — (Influence des agents de préparation et de blanchiment sur la teinture de la), par M. *T. Valette*, 329.
Lessives de soude (Régénération des), d'après le système Krais, par M. *L. Frank*, 322.
Lignones (Nomenclature des), par M. *C. Liebermann*, 369.
Lumière (Observations sur l'action chimique de la) du soleil, par M. *G. Fowler*, 25.
Matières colorantes (Classification des solutions de), par MM. *H. Freundlich* et *W. Neumann*, 86. — (Décoloration, par le charbon animal, des solutions de), par M. *S. Culp*, 168. — (Relations entre la sensibilité à l'action de la lumière et la constitution des), par M. *K. Gebhard*, 168. — (Procédé de préparation de nouvelles matières premières pour colorants), par M. *J. Walter*, 171. — (Etat en solution aqueuse de quelques), par MM. *E. Knecht* et *J.-P. Batey*, 322. — (Etat en solution de certaines), par M. *S.-E. Sheppard*, 323. — (Réactions entre les substances minérales et les solutions des), par MM. *W.-P. Dreaper* et *W.-A. Davis*, 323. — (Industrie aux Etats-Unis des) du goudron de houille, par M. *J.-F. Schelkoff*, 328. — (Teinture au moyen des) sulfurées, par M. *A. Bendler*, 33.
Matières grasses (Sur une réaction colorée des), par M. *Ernest Schlumberger*, 164.
Matières organiques (Dosage de l'azote dans les), par M. *H. Bennet*, 160.
Mercerisage des écheveaux de longueurs différentes avec leurs métiers automatiques, par M. *A. Chaplet*, 15. — (Soude caustique et sel pour le), par M. *J. Hubner*, 183. — Sur la présence du fer dans le coton mercerisé, par M. *Léon Lefèvre*, 281, 313.
Mercerisation (La technique de la), par M. *E. Herzinger*, 329.
Mordançage en pyrolignite de fer de la soie noir bleu, par M. *F. Ristenpart*, 202.
Mordants (Théorie des colorants pour), par M. *A. Werner*, 50.
Naphtalène (Nouveaux noyaux cycliques dans la série de la), par M. *F. Sachs*, 51.
Nigrisine (Note sur la production de la), par M. *Jules Brandt*, 320. — Rapport de M. Federmann sur ce travail, 321.
Noir (Voy. aussi *Campêche*).
Noir animal (Décoloration des solutions de matière colorante de), par M. *Lehne*, 332. — (Action décolorante des différentes sortes de), par M. *E. Knecht*, 331.
Noir d'aniline (Emploi d'un sel insoluble de vanadium pour l'impression du), par M. *Gustave Friedlander*, 44. — Les nouveaux oxydants et le), par M. *F. Erban*, 49. — (Sur le), par MM. *R. Willstaetter* et *S. Doragi*, 325. — (Technologie chimique du), par M. *Arthur G. Green*, 326.
Noir de paraphénylène-diamine, par M. *C. Ekstein*, 23.
O-nitrobenzaldéhyde (Condensation de l') avec les hydrocarbures aromatiques, en présence d'acide sulfurique concentré, par M. *A. Kliegl*, 22.
Orthotoluidine (Dosage de petites quantités d'impuretés dans l') et l'orthonitrotoluène, par M. *A. Holleman*, 197.
Para-nitro-o-anisidine (Préparation de la nitrosamine de la) et ses propriétés, par M. *Ch. Dziewonski*, 263. — Nitrosamine (de la) : Son application sur tissu blanc sans préparation et comme rongeant rouge au chromate sur indigo sans préparation, par M. *Ed. Bourcart*, 265.
Para-nitrosométhyl-aniline (Nouveau produit intermédiaire pour la fabrication de matières colorantes), par M. *J.-C. Cain*, 324.
Para-nitrotoluène (Sulfonation du), par M. *H. Martinsen*, 22.
Paraphénylène diamine (Voy. *Noir*).
Pâte à papier (Teinture et coloration de la), par M. *R. Sindall*, 25.
Persulfate d'ammoniaque (Voy. aussi *Cellulose*).
Phénol (Voy. *Tétra-chlorophtaléine*).
Picrique (Sur les propriétés colorantes et tinctoriales de l'acide), par M. *Léo Vignon*, 156. — (Nouvel isomère de l'acide), par M. *R. Meldola*, 170. — (Action de l'acide) sur l'aniline, par M. *A. Bacovescu*, 21. — (Voy. aussi *Fibres*.)
Poils (La teinture des) et fourrures, par M. *Francis J.-G. Belzter*, 187, 224.
Pourpre antique (Matières colorantes de la), par M. *P. Friedlaender*, 199.
Produits chimiques (Voy. aussi *Impression*).
Prussiates de fer (Emploi des) pour la détermination de la solidité des matières colorantes à la lumière, par M. *Emile Bechtel*, 73.
Réaction de Schiff (Etude de la) et de la matière colorante à laquelle elle donne naissance, par M. *H. Damianovich*, 353.
Réserves (Traitement du coton pour) en teinture des colorants directs, par MM. *C. Cross* et *J. Briggs*, 24. — blanche au prussiate rouge sous couleur d'indanthrène, son association avec une impression noir d'aniline, par M. *Ch. Raczkowski*, 236. — Rapport sur ce travail, par M. *M. Battegay*, 236.
Résorcine (Couleur provenant de l'action de la) sur le chlorhydrate de la base de Meldola, par M. *L. Paul*, 21.
Rongeant diazo sur teintures rongeables au chlorate prussiate (Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse), 84. — Rapport sur ce travail, par M. *Battegay*, 81.
Rosamine (La) la plus simple, par MM. *F. Kehrmann* et *O. Dengler*, 89.
Rouge d'alizarine (Sur un essai d'impression) sur tissu non huilé, par M. *Fehling*, 74.
Rouge congo (La pression osmotique du) et de quelques autres colorants), par M. *W.-M. Bayliss*, 323.
Rouge de paranitraniline (Sur la formation du), par MM. *Prud'homme* et *A. Colin*, 1-65.
Rouge et Rose *à l'alizarine* sur tissu non huilé, procédé Tiegerstedt, 345.
Safranine (Constitution de la), par MM. *J. Hewitt*, *S. Newman* et *T. Winmill*, 198. — (Notes sur quelques dérivés des), par M. *Ch. Gassmann*, 234. — Rapport sur ce travail, par M. *Noelting*, 235.

Saule (Coton d'écorce de), 330.
Savon (Action de l'acide carbonique sur les solutions de), par MM. *G. Fendler* et *O. Kuhn*, 166.
Sels colorés (Théorie des), par M. *H. Fechl*, 87.
Soie (Action des hydracides et de leurs sels sur la), par *M. Sisley*, 4. — (Élimination de la charge et du fer de la), par M. *P. Heermann*, 173. — (Composition et structure chimique de diverses espèces de), par MM. *E. Abderhalden* et *A. Rillier*, 199. — (Action de la lumière sur les) chargées, par M. *E. Ristenpart*, 176. — Sur le contrôle de la pureté des écrues, 184. — (Charge des) grèges, par M. *H. Walder*, 90.
Soie artificielle Vereinigte Glanzstoffabriken Elberfeld, 152. — (Progrès de l'industrie de la), par MM. *W. Dreaper* et *J. Davis*, 107. — (Voy. aussi *Cellulose*, *Fibres*).
Soierie (Étude sur les altérations des tissus de) chargés, par M. *P. Sisley*, 33.
Spectroscope à réseau muni d'une vis micrométrique dont le tambour est divisé en longueurs d'onde, par M. *F. Löwe*, 98.
Substances alimentaires (Coloration des) avec les couleurs du goudron, par M. *W. Ernst*, 106.
Sulforicinoleique (Décomposition de l'acide), par MM. *A. Grun* et *H. Wellerkamp*, 103.
Tannin (Voy. aussi *Gélatine*).
Teinture Contribution à l'étude de la) (2e article). Sur la nature des solutions de matières colorantes, par MM. *L. Pelet-Jolivet* et *Alfred Wild*, 9, 68, 249. — (Sur un nouveau procédé de) avec les colorants substantifs copulables, par M. *Gustave Friedlander*, 97. — (Utilisation dans l'industrie de la) de la vapeur ayant déjà travaillé dans un moteur, par M. *Emile Blondel*, 124. — (Théorie de la), par M. *Léo Vignon*, 185. — (Influence de l'état colloïdal sur la), par M. *Léo Vignon*, 317. — (Voy. aussi *Laine*.)
Tétrachlorophtaléine du phénol et dérivés, par MM. *W.-R. Orndorff* et *J.-A. Black*, 325.
Tétrachlorophtalique (Acide), par M. *T.-G. Delbridge*, 322.
Tétrachlorure de carbone (Sur le), par M. *G. Radcliffe*, 160.
Thioindigo (Nouvelle synthèse du), par M. *E. Munch*, 52. — (Sur l'emploi en peinture du) et indigo, par M. *E. Tauber*, 324. — (Quelques dérivés du), par M. *Beehamp*, 328.
Thio-ozonides (Sur les), par M. *H. Erdmann*, 48.
Triphenylméthane (Colorants du), par MM. *J. Bielecki* et *A. Kolenieff*, 87. — (Bases des colorants du), par MM. *E. Noelting* et *K. Philipp*, 172. — (Les sels quinoniques des phtaléines et la cause de la coloration des dérivés du), par M. *Arthur-George Green*, 217. — (Matières colorantes substituées du), par M. *H. Finger*, 323.
Triphenylméthyle incolore et coloré, par M. *J. Schmidlin*, 49.
Vanadium (Voy. *Noir d'aniline*).
Vaporisage, fixage et lois de Dalton, par M. *Ernest Schlumberger*, 84.
Vert Guignet (Sur le), par MM. *Lothar*, *Wœhler* et *W. Becker*, 21. — (Transformation du) malachite en carbthiol sous l'action de l'albumine d'œufs, par M. *D. Paterson*, 88.

II. — TABLE DES NOMS D'AUTEURS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

Abderhalden (E.) et **Rillier** (A.). Composition et structure chimique de diverses espèces de soies, 199.
Aix (Friedrich). Die gesamte moderne Hutfarberei mit besonderer Berücksichtigung der Fabrikationswege, 152.
Bacovescu (A.). Action de l'acide picrique sur l'aniline, 21.
Bagard (P.). (Voy. A. Wahl.)
Battegay (M.). Rapport sur le Rougeant diazo, 84. — Rapport sur le pli cacheté n° 1493 de M. Ch. Raczkowski, 236.
Bayliss (W.-M.). La pression osmotique du rouge congo et de quelques autres colorants, 323.
Beehamp. Quelques dérivés du thioindigo, 328.
Bechtel (Emile). Emploi des prussiates de fer pour la détermination de la solidité des matières colorantes à la lumière, 73.
Becker (W.). (Voy. Lothar, Wœhler et W. Becker.)
Beltzer (Francis J.-G.). La chimie industrielle moderne, 149. — La teinture des poils et fourrures, 187, 224.
Bendler (A.). Teintures au moyen des matières colorantes sulfurées, 33.
Bennet (H.). Dosage de l'azote dans les matières organiques, 160.
Bernthsen (A.). Colorants bleus soufrés, 52.
Bevan (E.). (Voy. C. Cross.)
Bezdzi (K.-A.). (Voy. P. Friedlaender.)
Bielecki (J.) et **Kolenieff** (A.). Colorants du triphénylméthane, 87.
Binder (Félix). Fond mode à la dinitrosorésorcine, au chrome, rougé par des sulfites alcalins additionnés de matières colorantes, 262.
Black (J.-A.) et **Orndorff** (W.-R.). Tétrachlorophtaléine du phénol et dérivés, 325.
Blondel (Emile). Utilisation, dans l'industrie de la teinture, de la vapeur ayant déjà travaillé dans un moteur, 124. — (Voy. Léon Lefèvre.)
Bohn (R.). Sur les couleurs d'indanthrène, 28.
Bourcart (Ed.). De la paranitro-ortho-misidine nitrosamine ; son application sur tissu blanc sans préparation et comme rougeant rouge au chromate sur indigo sans préparation, 265.
Brandt (Jules). Note sur la production de la nigrisine, 320.
Briggs (J.). (Voy. C. Cross).
Brunel (R.) (Voy. F. Kehrmann et R. Brunel.)
Buttner (G.) et **Neuman** (J.). Formation de l'hydrocellulose au moyen de l'acide sulfurique, 206.
Caberti (L.), **Della-Valle** (M.) et **Fornara** (G.). Sur la teinture avec colorants substantifs copulables, 155.
Cain (J.-C.). Nouveau produit intermédiaire pour la fabrication de matières colorantes para-nitrosométhylaniline, 324.
Chaplet (A.). Mercerisage des écheveaux de longueurs différentes avec leurs métiers automatiques, 15.
— et **Rousset** (H.). Le mercerisage et les machines à merceriser, 151.
Clement (C.). Teinture des fibres artificielles, 177.
Colin (A.) (Voy. Prud'homme et A. Colin.)
Cross (C.) et **Bevan** (E.). La cellulose et l'industrie chimique, 200.
Cross et **Briggs** (J.). Traitement du coton pour réserves en teinture des colorants directs, 24.
Culp (A.). Décoloration par le charbon animal des solutions des matières colorantes, 168.
Damianovich (H.). Etude de la réaction de Schiff et de la matière colorante à laquelle elle donne naissance, 353.
— et **Guglialinelli** (L.) Contribution à l'étude des albuminoïdes, 162.
Dannerth (Frédéric). The Methods of Textile Chemistry, 32.
Davis (Voy. W. Dreaper.)
Delbridge (T.-G.). Acide tétrachlorophtalique, 322.
Dengler (O.) (Voy. F. Kehrmann).
Dierroth (O.) et **Hartmann** (M.). Mécanisme de la formation des azoïques, 172.
Ditz (H.). Action du persulfate d'ammoniaque sur la cellulose, 205.
Dreaper (W.-P.). La recherche technique et les industries textiles, 359.
— et **Davis** (J.). Progrès de l'industrie de la soie artificielle, 107. — Réactions entre les substances minérales et les solutions des matières colorantes, 323.
— et **Stokes** (W.). Réaction entre l'acide picrique et les colloïdes de la fibre, 179.
— et **Wilson** (A.). Réaction entre les fibres et les colorants, 180.
Duchaussoy (H.). Sur la coloration artificielle des fleurs, 126.
Dziewouski (Ch.). Préparation de la nitrosamine de la paranitro-*o*-anisidine et ses propriétés, 263.
Ehrmann (H.). Sur les thio-ozonides, 48.
Eibner (A.). Maltmaterialenkunde als Gredlage der Maltechnik, fur Kunststudierende Künstler, Maler, Lackierer Fabrikanten und Händler, 150. — Emploi des colorants indigoïdes comme couleurs à l'huile, 198.
Ekstein (G.). Noir de paraphénylènediamine, 23.
Engi (G.). Rapport sur les colorants ciba, 105.
Erban (F.). Les nouveaux oxydants et le noir d'aniline, 49. — Applications des réactions entre les fibres textiles et les gaz, 173. — Huiles tournantes. Mélanges d'huiles pour rouge ou avec les glycérides, 321.
Ernst (W.). Coloration des substances alimentaires avec les couleurs du goudron, 106.
Farrell (F.). (Voy. M. Lamb).
Fecht (H.). Théorie des sels colorés, 87.
Federmann. Rapport sur une note sur la production de la nigrisine, 321.
Fehling. Sur quelques essais d'impression avec les couleurs riba, 19. — Sur un essai d'impression de rouge d'alizarine sur tissu non huilé, 74.
— (C.). Bleu ciba et sel d'indigo, 157.
Fendler (G.) et **Kuhn** (O.). Action de l'acide carbonique sur les solutions de savon, 166.
Finger (H.). Matières colorantes substituées du triphénylméthane, 323.
Fink (O.), **Silver** (G.) et **Mayer** (Th.). Sur un nouveau sel d'antimoine destiné à remplacer l'émétique, 104.

Fischer (O.). **Fritzen** (A.) et **Eilles** (S.). Réduction des matières colorantes du groupe triphénylméthane et des composés azoïques par l'hydrosulfite de soude, 324.
Foerster (P.). Réaction colorée de la colophane, 197. — Remarques sur les lessives de blanchiment électrolytique, 331.
Formanek (J.) et **Grandmougin** (E.). Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 61.
Fowler (G.). Observations sur l'action chimique de la lumière du soleil, 25.
Fox (J.). Action de l'acide nitrique étendu sur l'hélianthine, 22.
Frank (L.). Régénération des lessives de soude d'après le système Krais, 322.
Freundlich (H.) et **Neumann** (W.). Classification des solutions de matières colorantes, 86.
Friedlander (Gustave). Emploi d'un sel insoluble de vanadium pour l'impression du noir d'aniline, 14. — Sur un nouveau procédé de teinture avec les colorants substantifs copulables, 97. — Sur une nouvelle fixation de l'indanthrène sans passage à la vapeur, 283. — Matières colorantes de la pourpre antique, 199.
— **Bezdzik** (A.) et **Schaloff** (R.). Colorants indigoïdes, 23.
Fritz (J.) (Voy. H. Kaufmann).
Gargon (Jules). Encyclopédie universelle des industries tinctoriales et des industries annexes, 150.
Gassmann (Ch.). Note sur la formation de colorants de la série indulinique, 236. — Notes sur quelques dérivés des safranines, 234.
Gattermann (L.). Sur les mercaptans de l'anthraquinone, 52.
Gebhard (K.). Relations entre la sensibilité à l'action de la lumière et la constitution des matières colorantes, 168.
Georgievics (Docteur Georg. von). Lehrbuch der chemischen Technologie der Gespinstfasern, 32.
Girard (Ch.) (Voy. A. Haller et Ch. Girard).
Gmelin (E.) (Voy. H. Wieland).
Gohring (C.-F.). Les progrès dans l'apprêt des fils et des tissus, 329.
Greaves (W.). Analyse de l'hydrosulfite-formaldéhyde, 28.
Green (Arthur-George). Les sels quinoniques et la cause de la coloration des dérivés du triphénylméthane, 217. — Technologie chimique du noir d'aniline, 326.
— et **Woodhead** (A.-E.). Action des amines sur le triphénylcarbinol et tritolylcarbinol, 324.
Gran (A.) et **Wetterkamp** (H.). Décomposition de l'acide sulforicinoléique, 103.
— et **Woldenberg** (M.). Recherches sur l'huile pour rougeture, 161.
Guglialmelli (L.) (Voy. H. Damianovich).
Haller (A.) et **Girard** (Ch.). Mémento du chimiste, 151.
Haller (R.). Coton mort, 90.
Hautsch (A.) et **Thompson** (K.). Décomposition des solutions de diazoïques, 106.
Heermann (P.). Élimination de la charge et du fer de la soie, 173.
Heermann. Actions secondaires du campêche, 328.
Hersoz (Mors). Die Unterscheidung von Baumwolle und Leinen, 152.
Herzinger (E.). La technique de la mercerisation, 329.
Higgins (S.). Relations entre l'absorption de l'humidité et des matières colorantes par les fibres textiles, 174.
Hirst (S.) (Voy. H. Procter).
Holleman (H.). Dosage de petites quantités d'impuretés dans l'orthotoluidine, 197.
Houben (J.). Application aux amines aromatiques de la synthèse de l'acide salicylique de Kolbe, 51.
Hubner (J.). Soude caustique et sel pour le mercerisage, 183. — et **Feltscher**. Action de la lessive de soude sur le coton, 369.
Jablczynski (K.). Changement de couleur du jaune de chrome, 172.
Justin-Mueller (Ed.). Teinture directe et leutrage de la laine, 75.
Kammerer (Voy. Zweifel, Vénables).
Kammerer (H.). Traitement de la laine des tissus de laine et des tissus mixtes par des agents oxydants, 28.
Kalianoff (Voy. W. Schawin).
Kaufmann (H. et **Fritz** (J.). Chromophores sans double liaison, 170.
Kehrmann (F.) et **Brunel** (R.). Composés d'azonium et azines dérivés de la 7-hydroxy-*p*-naphtoquinone, 22.
— et **Dengler** (O.). La rosamine la plus simple, 89.
— et **Gresly** (W.). L'azoxine analogue de l'aposafranine, 199.
Kliegl (A.). Condensation de l'*o*-nitrobenzaldéhyde avec les hydrocarbures aromatiques, en présence d'acide sulfurique concentré, 22.
Knecht (E.). Action décolorante des différentes sortes de noir animal, 331. — Action de l'acide oxalique sur la cellulose, 329. — Dosage de l'indigo dans le coton teint, 366, 368.
— et **Batey** (J. P.). État en solution aqueuse de quelques matières colorantes, 322.
Koenig (C.). (Voy. E. Laube).
Kolenieff (A.) (Voy. J. Bieleck).
Kuhn (O.). (Voy. G. Fendler).
Ladenburg (A.). Histoire du développement de la chimie depuis Lavoisier jusqu'à nos jours, 96.
Lamb (M.) et **Farrell** (F.). Emploi des fèves de caroubier, 202.
Laube (E.) et **Koenig** (C.). Sur les dianthraquinonyle-phénylènediamines, 171.
Lefèvre (Léon). Sur la présence du fer dans le coton mercerisé, 281.
— et **Blondel** (Emile). Sur la présence du fer dans le coton mercerisé, 313.
Lehne. Décoloration des solutions de matière colorante par le noir animal, 332.
Liebermann (E.). Nomenclature des lignones, 369.
Linder (E.). Le jaune métanile comme indicateur, 28.
Lothar, Wœhler et **Becker** (W.). Sur le vert Guignet, 21.
Löwe (F.). Spectroscope à réseau muni d'une vis micrométrique dont le tambour est divisé en longueurs d'onde, 98.
Luciani et **Battesti**. Perfectionnements dans la fabrication des outremers artificiels, 285.
Martinsen (H.). Sulfonation du *p*-nitrotoluène, 22.
Mayer (Th.) (Voy. O. Finckh).
Meldola (R.). Nouvel isomère de l'acide picrique, 170. — L'Enseignement pratique en général et en particulier celui de la chimie. — Éducation et recherche en chimie appliquée, 266, 287.
Merritt (Matthew). Laboratory manual of dyeing and textil chemistry, 152.
Mickiethwait (F.) (Voy. G. Morgan).
Montayon (E.). La teinture du noir au campêche en continu sur tissu de coton, 348.
Morgan (G.) et **Mickiethwait** (F.). Colorants azoïques dérivés des aminosulfonamines, 166.
Mulhert (F.). Colorants trisazoïques avec la résorcine, 105.
Munch (E.). Nouvelle synthèse du thioindigo, 52.
Neovius (W.) (Voy. R. Scholl).
Neuenhans (Docteur H.). Bleu ciba et sel d'indigo, 98. — Bleu ciba 2 BD et sel d'indigo T, 258.
Neumann (W.) (Voy. H. Freundlich).
Noelting. Rapport sur un nouveau sel d'antimoine, 104. — Rapport sur le pli cacheté n° 937 de M. Gassmann, 235. — Rapport sur le pli cacheté n° 938 de M. Gassmann, 236.
— et **Philipp** (K.). Bases des colorants du triphénylméthane, 172.
Oettelle (L.-E.) et **Corblet**. Perfectionnements dans la fabrication des outremers artificiels, 286.
Orton (J. P.) et **Jones** (W. J.). Dosage de l'alcalinité des solutions de poudre pour blanchiment, 321. — Chlorure de chaux cristallisé, 198.
Ost (H.) et **Westhoff** (J.). Sur les hydrates de cellulose, 207.
Ozorowitz (H.) (Voy. I. Silbermann).
Paterson (D.). Transformation du vert malachite en carbithiol sous l'action de l'albumine d'œufs, 88.
Paul (L.). Couleur provenant de l'action de la résorcine sur le chlorhydrate de la base de Meldola, 21. — Nouveaux colorants noirs polyazoïques, dérivés du tétrazodiphenile et résorcine, 53.
Pawlewski (B.). Réaction caractéristique de l'acide anthranilique, 21.
Pearson (H.). Laine chlorée, 175.
Pelet-Jolivet (L.) et **Wild** (Alfred). Contribution à l'étude de la teinture (deuxième article). — Sur la nature des solutions de matières colorantes, 9, 68, 249.
Pennington (W.). Taches de plomb sur fils de coton, 238. — Coton (Taches dues au silicate de soude), 238.
Perkin (G.) et **Thomas** (F.). Indican, 371.
Philipp (K.) (Voy. E. Noelting).
Piest (C.). Sur la nitration du coton, 329.
Poepel. Procédé de dosage simple de la chaux vive, 91.
Post (J.) et **Neumann** (B.). Traité complet d'analyse chimique appliquée aux essais industriels, 148.
Ponzene (E.-A.). Procédé électro-chimique de blanchiment, 3.
Procter (H.) et **Hirst** (S.). Détermination des liqueurs de cellulose au sulfite, dans les extraits tannants, 162.
Prud'homme. Sur le procédé de traitement des fils et tissus de M. T. Agostini, 121.
— et **Colin** (A.). Sur la formation du rouge de paranitraniline, 1, 65.
Raczkowski (Ch.). Réserve blanche au prussiate rouge sous couleur d'indanthrène; son association avec une impression noir d'aniline, 236.
Radcliffe (L.). Sur le tétrachlorure de carbone, 160.
Richardson (F.). Applications de la caséine, 237.
Rillier (A.) (Voy. E. Abderhalden).
Rintenpart (E.). Action de la lumière sur les soies chargées, 176. — Mordançage en pyrolignite de fer de la soie noir bleu, 202.
Rousset (H.) (Voy. A. Chaplet et H. Rousset).
Sachs (F.). Nouveaux noyaux cycliques dans la série de la naphtalène, 51.

Sisley (P.). Action des hydracides et de leurs sels sur la soie, 1. — Étude sur les altérations des tissus de soieries chargés, 33. — Préparation artificielle et constitution de l'acide ellagique, 283.
Scharwin (W.) et **Kalianoff**. Position du groupe diazo dans les colorants azoïques, 24.
Schelenz (H.). Benzine et benzol, 110.
Schlumberger (Ernest). Sur une réaction colorée des matières grasses, 164.
Schmidlin (J.). Triphénylméthyle incolore et coloré, 49.
Scholl (R.). Produits de réduction du flavanthrène, 21.
— et **Neovius** (W.). Produits de réduction du flavanthrène, 49.
Schulloff (R.) (Voy. P. Friedlaender).
Schwalbe (C.). Problèmes des industries de la cellulose et soie artificielle, 107. — Chimie des hydratecelluloses, 203. — Sur la formation d'hydrocellulose au moyen de l'acide sulfurique, 369.
Seutkoff (J.-F.). Industrie aux Etats-Unis de matières colorantes du goudron de houille, 328.
Sheppard (S.-E.). État en solution de certaines matières colorantes, 323.
Silbermann (T.) et **Ozorovitz** (H.). Encres aux sels de fer et à l'acide gallique, 89.
Silver (G.) (Voy. O. Finckh).
Sindall (R.). Teinture et coloration de la pâte à papier, 25.
Sociétés industrielles, Comité de chimie Mulhouse. — 4 novembre 1908, 19; 2 décembre 1908, 20; 6 janvier 1909, 46; 3 février 1909, 81; 3 mars 1909, 102; 7 avril 1909, 138; 5 mai 1909, 196; 9 juin 1909, 233; 9 juillet 1909, 261; 6 octobre 1909, 332; 3 novembre 1909, 365.
— Rouen. — 13 novembre 1908, 20; 15 janvier 1909, 81; 13 mars 1909, 138; 16 avril 1909, 159.
Stark (J.). Sur la fluorescence des substances organiques, 105.
— (H.). Sur les colorants azoïques insolubles, 170.
Steiner (Edouard). Bleus bon marché pour fabriques d'impression ne possédant pas de cuve à indigo, 44. — L'impression des tissus au Brésil. A propos de la récente exposition de Rio de Janeiro, 100.
Stokes (W.) (Voy. W. Dreaper).
Tagliani (Giovanni). Sur le système adopté par la direction des douanes italiennes pour la détermination des apprêts dans les tissus finis, 221.
Tauber (E.). Sur l'emploi en peinture du thio-indigo et indigo, 324.
Teltsche (E.). (Voy. J. Hubner).
Thomas (F.) (Voy. G. Perkin).
Thompson (K.) (Voy. A. Hautsch, 106).
Torrey (Henry A.) et **Mac Pherson** (Warren). Quelques matières colorantes azoïques dérivées de la *p*-aminoacétophénone, 325.
Traquair (J.). Préparation et propriétés de quelques éthers de l'amidon, 182.
Ulrich (G.). Pouvoir réducteur des fibres animales, 27.
Valette (T.). Influence des agents de préparation et de blanchiment sur la teinture de la laine, 329.
Venables (Voy. Zweifel).
Vignon (Léo). Sur les propriétés colorantes et tinctoriales de l'acide picrique, 156. — Théorie de la teinture, 185. — Propriétés colorantes du chromate de plomb, 316. — Influence de l'état colloïdal sur la teinture, 317.
Wahl (A.). Sur un nouvel isomère de l'indigotine, 153.
— et **Bagard** (P.). Les iso-indogénides, 314.
Walder (H.). Charge des soies grèges, 90.
Walter (J.). Procédé de préparation de nouvelles matières premières pour colorants, 171.
Watson (H.). Sur les couleurs des artistes peintres, 87.
Werner (A.). Théorie des colorants pour mordants, 50.
Wetterkamp (H.) (Voy. A. Grün).
Wichelhaus (Docteur H.). Organische Farbstoffe-Erganzung der Vorlesungen über Chemische Technologie, 150.
Wieland (H.). Scission des hydrazines et tétrazones aromatiques, 53.
— et **Gmelin** (E.). Nouvelle synthèse dans le groupe de l'indigo, 88.
Wierveg. Action de la soude caustique sur la cellulose, 90, 91.
Wild (Alfred) (Voy. L. Pelet-Jolivet et Alfred Wild).
Willstaetter (R.) et **Doragi** (S.). Sur le noir d'aniline, 320.
— et **Hanenstein** (E.). Acide de Caro, 369.
Wilson (A.) (Voy. W. Dreaper).
Woehler (Voy. Lothar, Woehler et Becker).
Woldenberg (M.) (Voy. A. Grün).
Wood (J.). Combinaisons de la gélatine et du tannin, 198.
Wurtz (Ad.). Dictionnaire de chimie pure et appliquée, 96.
Zweifel, **Venables** et **Kammerer**. Rapport sur le travail présenté par les ateliers d'Oerlikon et la maison J. Heilmann et Cie, 82.

III. — TABLE GÉNÉRALE DES COULEURS

dont il est fait mention, avec indication des échantillons.

Azo-orangé NA [*M.*], *éch. n° 85.* 193
— **rose NA** [*M.*], *éch. n°s 84* et *86* 193
Benzo bordeaux lumière 6 BL [*By.*], *éch. n° 108* 230
— **écarlate BC** [*By.*], *éch. n° 29.* 46
— **rouge lumière 8 BL** [*By.*], *n° 107* 230
— **violet brillant solide BL**, *éch. n° 25* 45
— — — **2RL**, *éch. n° 26.* . . 45
Bleu à l'acétine R poudre et en solution [*M.*], *éch. n° 87* . . 191
— **alphanol BR extra** [*C.*], *éch. n° 10.* 19
— — **GN** [*C.*], *éch. n° 12* . . . 19
— — **5 RN** [*C.*], *éch. n° 11* . . 19
— **Congo brillant B** [*A.*], *éch. n° 174* 355
— — — **BFL** [*A.*], *éch. n° 172.* 355
— — — **5 R** [*A.*], *éch. n° 170* . 355
— **d'alizarine direct B** [*M.*], *éch. n° 88* 194
— — — **EB** [*M.*], *éch. n° 89* . 194
— — — **E3B** [*M.*], *éch. n° 90.* 194
— — — **E3BO** [*M.*], *éch. n° 91* . 194
— **diaminérol CVB** [*C.*], *éch. n° 7* 18
— — **3 RC** [*C.*], *éch. n° 6* . . . 18
— **d'oxamine BN** [*B.*] 232
— — **3 BN** [*B.*] 232
Bleu d'oxamine RXNS [*B.*] . . 102
— **immédiat direct JND extra conc.** [*C.*], *éch. n° 128* . 260
— **indanthrène WB** poudre [*B.*] 232
— **kryogène 3 B** [*B.*] 45
— — **3 B** [*B.*] 45
— — **3 B extra** [*B.*] 45
— **marine brevelé LER** [*M.*], *éch. n° 17* 80
— — **Neptune BBT** [*B.*]. . . 232
— — **pour impression sur laine R** [*B.*] 45
— — — **RR** [*B.*]. 45
— — — **BBT** [*B.*] 45
— — **rongeant N et N extra conc.** [*M.*], *éch. n°s 144* et *145.* 304
— — **Victoria L** [*By.*], *éch. n° 9* 19
— **mordant solide EG** [*M.*], *éch. n° 21* 80
— **naphtogène B diazoté** [*A.*], *éch. n° 92* 195
— **oméga au chrome B** [*S.*], *éch. n° 80* 159
— — — **R** [*S.*], *éch. n° 81* . . 159
— **solide brillant 4 G** [*By.*], *éch. n° 127.* 259
— **thiogène nouveau BL** [*M.*], *éch. n° 150* 305
— — — **JL** [*M.*], *éch. n° 102* . 195
Bordeaux ciba B [*A.*], *éch. n° 69.* 137
— **indanthrène B extra** pâte [*B.*]. 233
— **paranile B** [*A.*], *éch. n° 142.* 303
Bronze thiophor. 5 G [*J.*], *éch. n° 47* 101
Brun alphanol B [*C.*], *éch. n° 36.* 46
— **anthra au chrome W** [*L.*]. 102
— — — **WA** [*L.*] 102
— — — **WG** [*L.*] 102
— — — **WGG** [*L.*], *éch. n° 48* . 102
— — — **WS** [*L.*] 102
— **au soufre O extra** [*A.*], *éch. n° 176* 355
— — **OB extra** [*A.*], *éch. n° 178.* 355
— **d'alizarine à l'acide RR** [*M.*], *éch. n° 105.* 196
— **diamine 4 G** [*C.*], *éch. n° 153.* 305
— — **5 G** [*C.*], *éch. n° 152* . . 306
— **dianile solide GR** [*M.*], *éch. n° 177* 354
— — — **2 G** 354
— — — **3 R** 354
— **monochrome G** en pâte [*By.*], *éch. n° 154.* 306
— **noir katiguène BR extra** [*By.*], *éch. n° 74.* 157
— — **thiophor NG extra** [*J.*]. 101
— — — **NR extra** [*J.*] . . . 101
— — — **NR extra** [*J.*], *éch. n° 57* 135

Brun oméga au chrome B [S.], éch. n° 137 303
— para R [By.], éch. n° 123. . 259
— paranile B [A.], éch. n° 139. 303
— — 2 B [A.], éch. n° 140 . . 303
— — G [A.], éch. n° 158 . . . 363
— — R [A.], éch. n° 141 . . . 303
— Pluton R [By.], éch. n° 71 voir Brun para 259
— rouge salicine RB [K.] . . 231
— salicine au chrome S [K.] . 231
— — — T [K.] 231
— solide au chrome B [A.], éch. n° 59 135
— — — V [A.], éch. n° 58 . . 135
— — diamine GB [C.] . . . 355
— thioxine G [O.], éch. n° 161. 319
— — GR [O.], éch. n° 162 . . 319
— — 2 BG [O.], éch. n° 163 . . 319
— — 2 BE [O.], éch. n° 164 . . 319
Corinthe oméga au chrome B [S.], éch. n° 93 195
Curcumine SG [L.] 102
Cyananthrol 3 G [B.] 232
Cyanol d'alizarine B [C.], éch. n° 77 158
— — EF [C.], éch. n° 78 . . . 158
Diazo noir solide V [By.], développateur A, éch. n° 68 . . . »
— développateur B. éch. n° 67 . »
— écarlate brillant 5 BL extra [By.], éch. 28. . . . . »
— noir solide extra MG [By.], éch n° 117. 231
— — — — V [By.], éch. n° 116. 231
— orange brillant G [By.], éch. n° 110 230
Écarlate algol G pâte [By.], éch. n° 126. 259
— azodiamine 4 B [M.], éch. n° 38 101
— — 8 B [M.] 101
— diazanile B [M.], éch. n° 173. 154
— — G [M.], éch. n° 171 . . . 154
— — 6 B [M.], éch. n° 175 . . 154
— rosol G extra [By.], éch. n° 112 230
— solide diamine GS [C.] . . 101
— — — 8 BF [C.] 101
— — — 10 BF [C.] 101
— — dianile GS [M.], éch. n° 97. 195
— — — RS [M.], éch. n° 98 . 195
— — — 4 BS [M.], éch. n° 99. 195
— — — 6 BS [M.], éch. n° 100. 195
— — direct B [I.], éch. n° 41. 101
— — — 3 B [I.], éch. n° 42. . 101
— — — G [I.], éch. n° 39 . . 101
— — — R [I.], éch. n° 40 . . 101
Fuxamine B [B.] 45
Gallo bleu marine 2 GD pâte ou poudre [By.], éch. n° 120. 258
— — — S en poudre [By.], éch. n° 121 258
— violet DF pâte ou poudre [By.], éch. n° 119 258
— viridine G [By.], éch. n°s 61 et 62 136
Gris d'alizarine à l'acide R [M.], éch. n° 29. 80
— moderne DH [D.H.], éch. n° 156 319
— — RC [D. H.], éch. n°s 155 et 157 319
Héliotrope ciba B [I.], éch. n° 70 137
Indigo bromé FB pâte et poudre [By.], éch. n° 143. . . . 303
Indigo MLB 2 B pâte à 20 p. 100 [M.], éch. n°s 13. 14 79
— MLB 6 B [M.], éch. n° 151 . 305
Jaune algol R [By.], éch. n° 32. 46
— — 3 G [By.], éch. n° 33. . . 46
— au soufre 4 G [A.], éch. n° 135. 302
— lumière solide RG [By.], éch. n° 1 17
— paranile G [A.], éch. n° 148. 303
— pour drap GN [O.], éch. n° 49. 134
— salicine A [K.] 231
— solide Guinée R, éch. n° 147. »
— solide pour soie SG [L.] . . 102
— stilbène G [B.] 45
— thioxine G [O.], éch. n° 159. 319
— toluylène G [By.], éch. n°s 2 et 71. 17
— xylène 3 G [S.], éch. n° 37. . 101
— — lumière 2G [S.], éch. n° 132 302
— khaki thiogène N ione [M.], éch. 106. . . . . »
Noir amido E [M.], éch. n° 165. 319
— — ET [M.], éch. n° 166 . . 319
— anthracène au chrome PPS extra [C.], éch. n° 35 . . . 46
— — — PPC extra [C.] . . . 46
— bleu d'alizarine GT poudre [B.] 232
— — — à l'acide 3 BN [M.], éch. n° 19 80
— — salicine A [K.] 231
— crésol 2 B [O.], éch. n° 95. . 195
— — 6 B. éch. n° 94 195
— — — à l'acide SK [M.], éch. n° 22 80
— — — SKT [M.], éch. n° 23. 80
— diamine DB [C.], éch. n° 24. 80
— dianile spécial EBV conc. [M.], éch. n° 115. 231
— — solide G [M.]. 354
— diphényle et rouge para [M.], éch. n° 15 80
— direct RC [By.], éch. n° 118. 235
— nitrazol diamine BB [C.], éch. n° 124. 259
— oméga au chrome PB [S.], éch. n° 82 159
— — — PV [S.], éch. n° 83 . 159
— para R [By.], éch. n° 146. . 305
— pour chapeau W [L.]. . . 45
— — — WO [L.]. 45
— salicine AT [K.] 231
— — C [K.] 231
— thiogène extra fort BB [M.], éch. n° 103. 196
— BR [M.], éch. n° 104. . . . 196
— MA [M.], éch. n° 114 . 196, 231
Olive au soufre FF extra [A.], éch. n° 136. 302
— dianile solide 2 B [M.] . . 354
— thiophor BG [J.], éch. n° 46. 101
Orange algol R en pâte [By.], éch. n° 31 46
— dianile solide O [M.], éch. n° 167 354
— — 2 R [M.], éch. n° 169 . . 354
— pyrazol G [S.], éch. n° 134. 302
— — R [S.], éch. n° 133 . . . 302
— salicine GR [K.] 231
— solide diamine EG [C.] . . 355
— — — ER [C.]. 355
— thioxine R [O.], éch. n° 160. 319
— toluylène solide GL [By.], éch. n° 30 . . . . . »
Or orangé indanthrène G pâte [B.]. 232
Oxy bleu au chrome B [O.], éch. n° 52 135
— — — 2 R [O.], éch. n° 54 . 135
— brun au chrome V [O.], éch. n° 55 135
— grenat au chrome B [O.], éch. n° 53 134
— — — R. éch. n° 51. . . . 134
— noir au chrome F [O.], éch. n° 56 135
— violet au chrome R [O.], éch. n° 50 135
Renol (colorants) [W.] 231
Rose diamine FFB [C.], éch. n° 149 305
Rouge algol 5 G en pâte [By.], éch. n° 113 230
— anthracène au chrome G [C.], éch. n° 75 158
— azidine 10 B [J.] 18
— d'anthracène à l'acide 5 BL éch. n° 27 46
— diamant G [By.], éch. n° 130. 261
— d'oxamine BW [B.] 232
— helindone, 3 B pâte 20 p. 100 [M.], éch. n°s 3 et 4 17
— indanthrène G pâte [B.] . . 233
— pour drap BC [By.], éch. n° 109 230
— rosol B extra [By.], éch. n° 111 230
— solide azidine F [J.], éch. n° 5 18
— — — [J.], éch. n° 16 . . . 80
Rubis brillant diamine S [C.], éch. n° 129 260
Vert anthra au chrome BG [L.] 102
— — — — 2 G [L.] 102
— brillant d'alizarine G [C.], éch. n° 79. 158
— chromoxal [A.], éch. n° 60 . 136
— Colombie B [A.], éch. n° 63. 136
— — 3 B [A.], éch. n° 65 . . . 136
— — G [A.], éch. n° 64. . . . 136
— d'alizarine direct G [M.] . 194
— katiguène brillant B [By.], éch. n° 34 46
— leucol foncé B pâte [By.], éch. n° 125 259
— nitrazol diamine BB [C.], éch. n° 122 . . . . . 137, 259
— — GF [C.], éch. n° 66. 137, 259
— noir amido B [M.], éch. n° 18. 80
— palatin au chrome G [B.] . 102
— solide au chrome B poudre [D. H.], éch. n°s 157 et 158. . 319
— — bleuâtre GS [By.], éch. n° 8 19
— thional brillant 2 G [S.], éch. n° 131 302
Violet anthra au chrome [L.] 102
— bleu d'anthraquinone BX poudre [B.] 232
— brillant diamine B [C.], éch. n° 44. 101
— — — RR [C.], éch. n° 43. . 101
— Congo brillant R [A.], éch. n° 168 335
— cyanol d'alizarine R [C.], éch. n° 76 158
— d'alizarine direct R [M.] . 194
— indone immédiat B [C.], éch. n° 45 101
— indanthrène RR extra pâte [B.] 232

IV. — TABLE GÉNÉRALE DES BREVETS FRANÇAIS DÉLIVRÉS

A. — Par numéros.

B. F.	
293192/9874	112
345173/10340	311
349138/9355	61
349531/10901	373
354273/9860	112
357239/9312	63
357462/10906	374
365920/9294	63
373575/10164	207
373627/10345	308
374724/9904	112
374724/10760	373
379041/2459	114
380671/10478	311
381192	54
381632	31
382120	30
382357	114
383636/10783	373
383758/10878	371
384798/10479	337
384798/10504	337
384979/9500	95
385083	96
385083/9253	96
386599/10404	308
387245/9331	62
387245/9763	94
388442/9285	60
389590	61
389649	62
389654	63
389713	55
389750	61
390154	61
390157	63
390223	61
390352	62
390455	62
390484	62
390663	56
390677	63
390715	63
390715/9542	95
390733	55
390749	93
390885	58
390895	55
390891	61
390950	60
390979	92
391003	60
391155	62
391221	63
391241	62
391306	64
391388	61
391456	62
391465	64
391465/10856	373
391466	92
391466/10857	376
391475	64
391675	119
391779	307
391780	307
391888	94
391917	95
391924	93
391932	92
392006	93
392011	93
392128	115
392159	93
392182	93
392228	113
392247	93
392365	93
392465	93
392442	112
392589	94
392638	95
392693	116
392693/10626	336
392859	95
392868	113
392890	94
393891	91
393412	118
393478	93
393504	93
393526	93
393561	93
393561/9894	111
393564	93
393580	94
393893	117
394136	94
394200	95
394204	116
394237	95
394357	94
394382	117
394491	94
394754	94
395137	112
395188	119
395223	113
395447	111
395470	111
395470/9956	139
395499	111
395583	143
395657	111
395662	111
395679	113
395731	118
395784	147
395793/10107	209
395824	142
395842	147
395926	140
395960	141
396100	141
396151	145
396192	139
396244	139
396299	147
396332	145
396381	142
396448/10809	371
396451	144
396514	140
396548	144
396564	142
396564/10585	307
396636	140
396672	142
396794	208
396833	208
396917	208
396949	208
396960	216
396983	216
396996	209
397108	210
397161	207
397189	211
397252	212
397444	208
397485	207
397524	207
397577	208
397613	208
397659	215
397751	208
397796	208
397798	213
397919	216
398022	216
398969	307
398980	308
398985	311
399124	311
399132	308
399211	307
399218	309
399285	308
399443	207
399460	310
399495	308
399514	311
399636	307
399645	308
399694	312
399799	307
399895	339
399994	341
399911	307
399937	307
400022	308
400103	307
400180	307
400321	311
400460	312
400500	309
400590	308
400590/10651	333
400590/10652	333
400632	309
400655	309
400691	307
400743	309
400792	333
400166	342
400321 10723	334
400575	343
400698	340
400738	341
400754	344
401000	333
401004	336
401092	333
401108	333
401133	372
401262	334
401290	335
401306	333
401343	334
401379	334
401395	333
401506	333
401527	333
401548	333
401589	335
401679	333
401690	334
401704	372
401741	373
401845	372
401855	374
401876	371
401944	372
402030	372
402041	374
402072	374
402120	372
402125	372
402150	373
402200	372
402215	375
402279	376
402471	376
402527	375
402546	372
402636	376
402776	376
402847	376
402872	371
402925	371
402939	371
402950	375
402999	371
403018	374
403025	373
403067	376
403077	372
403103	372
403205	375
403219	376
403259	375
403275	375
403294	371
403303	376
403348	376
403360	371

B. — Par noms d'auteurs.

Acl. Gesell. für Anilinfabrikation.
B. F. 392006 93
393187 95
396244 139
396514 140
396672 142
397485 207
397524 207
399132 308
399443 207
401092 333
401133 372

Albert O.
B. F. 382120 30

Alberti (A.).
B. F. 402925 37

Austerweil G.
B. F. 392011 93
392159 93

Badische Anilin und Sodafabrik.
B. F. 293192/9874 112
349531/10901 373
354273/9860 112
357239/9312 63
357462/10906 374
365920/9294 63
373575/10164 207
390455 62
390677 63
391155 62
392859 95
392868 113
392890 94
393580 91
395583 113
396794 208
396917 208
398969 307
399285 308
B. F. 400632 309
401000 333
401506 334

Bayer (V. Farben).

Bertrand (F.).
B. F. 400743 309

Billaud, Fillias et Cie.
B. F. 381192 54

Bodin (H.) et Gaudit (J.)
B. F. 389713 55

Boehringer (C.-H.).
B. F. 401395 333

Boullier et Lafais.
F. F. 392442 112

Brockhaus (F.-A.).
B. F. 402636 376

Cassella (L.).
B. F. 388442/9285 60
391475 64
B. F. 394491 94
396100 141
397919 216
398980 308
401379 334
401548 333
401589 335
401944 372

Chambon (L.).
B. F. 395784 147

Chareun (J.-M.).
B. F. 396996 209

Chaumat (H.).
B. F. 379041/2459 114
393561 93
393561/9894 111

Chem. Fabrik Bettenhausen, Marquart et Schulz.
B. F. 399911 307

Chem. v. E. Schering.
B. F. 393478 93

Cordonnier Vibaux (C.).
B. F. 401343 334

Corron (C.).
B. F. 397798 213

Dahl, Wulfing et Cie.
B. F. 400691 307

Decaster voir Hoffmann.

Deshayes (F.).
B. F. 390895 55

Deutsch (A.).
B. F. 401855 374

Deutsche (v. Roessler).
B. F. 392465 93

Dilzler (G.) (v. Follet P.).

Dony-Hénault.
B. F. 403294 371

Dubosc (G.-L.-A.).
B. F. 370293/9489 93
Dupetit (F.).
B. F. 399124 311
Durand (P.-F.-M.-A.).
B. F. 395188 119
Durand, Huguenin et Cie
B. F. 391888 94
394136 94
Duverger (A.) et Hermini (A.).
B. F. 392693 116
Duverger (A.) et Henrion (A.).
B. F. 392693/10626 336
Elwec (B.-S. Mac).
B. F. 394204 116
Emmerling (A.).
B. F. 391932 92
Eschalier (X.).
B. F. 374724/9904 112
374724/10760 373
Esser (E.) et Cie.
B. F. 397189 211
Etabl. Poulenc et E. Fourneaux.
B. F. 395470 111
395470/9956 139
Eycken et Leroy (Soc.).
B. F. 393526 93
Fab. de prod. chim. ci-dev. Sandoz.
B. F. 387245/9331 62
387245/9763 94
399799 307
Fab. de soie artificielle de Tubize
B. F. 401262 334
Farbenf. v. F. Bayer.
B. F. 300157 63
366505/9296 61
372676/9714 96
386599/10404 308
389590 61
390352 62
390979 62
391241 62
391388 61
391456 62
393564 93
394357 94
395137 112
395447 111
395679 113
395793 143
395793/10107 209
395824 142
395926 140
395960 141
396192 137
396381 142
396451 144
396564 142
396564/10585 309
396636 140
396833 208
396949 208
396983 216
397577 208
397613 208
397659 215
399495 308
399636 307
400500 309
400653 309
Farbenfabriken.
B. F. 402030 372
402120 372
402126 372
402200 372
402546 372
402741 373
403103 372
403205 373
403208 372
403259 373
Farbwerke (v. Meister, Lucius & Brüning).
B. F. 389649 62
389750 61
390484 62
391917 95
392228 113
392638 95
393279 95
394200 95
394237 95
397751 208
397796 208
399645 308
400590 308
400590/10651 333
400590/10652 333
400698 310
400738 341
401306 333
Fillias et Cie (v. Billaud).
Floquet (V.).
B. F. 402847 376
Follet (P.) et Ditzler (G.).
B. F. 395223 113
Fourneaux (E.), (v. étab. Poulenc, frères).
Fred (A.-C.-E.).
B. F. 390749 92
Friedrich (P.).
B. F. 400321 311
400321/10723 334
Friedrich et Cie et F. Hirsch. 371
Gaudit (J.) (v. Bodin H.)
Geiyy.
B. F. 384979/9500 95
401108 333
Girard (C.-A.).
B. F. 403360 371
Gottlieb (R.).
B. F. 399694 312
Greenwood (C.-V.).
B. F. 398022 216
Grosse (C.).
B. F. 396960 216
Grünhut (v. Jahn).
Haas (L.).
B. F. 390715 63
390715/9542 95
400022 308
Hahn (P.).
B. F. 401004 336
Heberlein et Cie.
B. F. 399904 341
Helm (L.).
B. F. 392395 93
Hermann (O.).
B. F. 400166 342
Hermini (A.) (voir Duverger A.).
Harrop (W.) et Farrel (P.).
B. F. 402471 376
Hart (Ive).
B. F. 402415 376
Hoffmann (P.) et Decaster (E.).
B. F. 402041 374
Hubner (J.).
B. F. 403203 376
Hussong Dyeing Machine Cy.
B. F. 390885 58
Jack (C.).
B. F. 395842 146
Jacob (J.-B.) et fils.
B. F. 390950 60
Jahn (A.) et Grünhut.
B. F. 402527 376
Kalle.
B. F. 392589 94
Kenkalaere (G. de).
B. F. 390663 56
Kirchhoff et Neirath.
B. F. 390154 61
Knoll et Cie.
B. F. 383636/10783 373
395657 111
Kondakoro.
B. F. 397161 207
Krantz (H.).
B. F. 391063 60
Lafais (v. Boullier).
Laroche et Juillard (Soc.).
B. F. 401704 372
Lasbordes (E.).
B. F. 399514 311
400792 333
Lauch (R.).
B. F. 394754 94
Lederer (L.).
B. F. 402072 374
Leroy (G.-A.).
B. F. 392182 93
L'Huillier (H.).
B. F. 397108 210
Lilienfeld (L.).
B. F. 399460 310
Love (W.).
B. F. 381632 81
Luciani (J.) et Battesti (V.).
B. F. 399211 307
400103 307
Maistre (C.-E.).
B. F. 383758/10878 371
Maly (H.).
B. F. 401290 335
Mascelli (L.).
B. F. 380671/10478 311
384798/10479 337
384798/10504 338
399895 339
Marino (P.).
B. F. 401527 333
Mayer (A.).
B. F. 393504 93
Meister, Lucius & Bruning (v. Farbwerke).
Merz (K.).
B. F. 392914 94
Muller (F.).
B. F. 395731 118
Neirath (v. Kirchhoff).
Nottelle (L.-E.) et Corblet (M.).
B. F. 391779 307
391780 307
Obermaier (J.-O.).
B. F. 396151 145
Ostersetzer (O.).
B. F. 396548 141
Payne (J.-M.) et Wallace (G.-G.).
B. F. 390733 55
Pervilhac (H.) et Cie (v. Ratignier M.).
Pezzolato (H.).
B. F. 402939 371
Polack (B.).
B. F. 396299 147
Poulet (C.).
B. F. 402776 376
Poulenc Frères (v. Etablissements).
Poulverel (A.).
B. F. 400180 307
Pouzenc (E.-H.)
B. F. 390891 61
Rathjen (A.) (v. Stephan) (C.).
Ratignier (M.) et Pervilhac (H.) et Cie.
B. F. 393412 119
Raschig (F.).
B. F. 401845 372
Renard (P.-V.).
B. F. 403067 376
Richardier (J.-C.).
B. F. 403275 376
Rivière (L.).
B. F. 396448/10809 371
Robitschek et de Sauverzac (I.).
B. F. 400575 343
Rose (F.).
B. F. 349138/9355 61
Rouxeville (C.-A.-L.).
B. F. 393310 113
Royer (L.).
B. F. 403077 372
Saccharin fab. A. G. v. Fahlberg et Cie.
B. F. 401679 333
Sandoz (voir Fab.).
Sauverjac (J.-M. de).
B. F. 402950 375
Schaw et The Whitefield velvet and cord dyeing Cy Ltd.
B. F. 394382 117
Schaw (F.) et Whitefield velvet, etc. Cy Ld.
B. F. 402279 376
Schering.
B. F. 401876 371
Schirp (H.).
B. F. 397252 212
Schmid (H.).
B. F. 392891 91
Shukoff (H.).
B. F. 395662 111
Soc. Ind. chim.
B. F. 402150 373
403025 373
403018 375
Société des celluloses Planchon.
B. F. 399218 309
Société électrolytique des acétates français.
B. F. 399937 307
Société le Crinoïd,
B. F. 401741 373
Soc. pour l'industrie chimique, Bâle.
B. F. 372627/9288 62
372627/10345 308
389654 63
390223 61
391221 63
393893 117
397444 208
400460 312
Soc. Krefelder. Apprêtur.
B. F. 400754 344
Soc. Anon. de Saint-Julien.
B. F. 401690 334
Société Schmid.
B. F. 345173/10340 311
Société Soie artificielle.
B. F. 385083 96
Stephan (C.) et Rathjen (A.).
B. F. 393085 93
Strypsteen (F.).
B. F. 403219 376
Texier (E.).
B. F. 391306 64
Tillberg (B.-E.-W.).
B. F. 395499 111
Tuy (J.).
B. F. 391924 93
Ude (J.-A.-J.).
B. F. 402999 371
Vernier (J.).
B. F. 398985 311
Verrière.
B. F. 403348 376
Vidal (R.).
B. F. 391465 64
391465/10856 373
391466 92
391466/10857 376
Wallace (G.-G.) (voir Payne J.-M.).
Wallays (L.).
B. F. 392128 115
Weave print Cy.
B. F. 396332 145
Weiss (R.).
B. F. 382357 114
Weitz (L.).
B. F. 392247 93
Whitefield velvet and cord dyeing Cy Ltd (The) (voir Schaw (F.)
Whitefield velvet Cy Ld.
B. F. 402279 376
Wood-Wadsworth (H.).
B. F. 391675 119

C. — Par ordre de matières.

Alcalis. Procédé de fabrication électrolytique simultanée d'ALCALIS et de sel [*C.-I. Girard*], B. F. 406360, 371.

Aldéhydes. Procédé pour la fabrication de nouvelles combinaisons organiques d'ALDÉHYDES et cétones [*Meister*], B. F. 400738, 341.

Alizarine. Procédé pour la production de l'ALIZARINE [*Bayer*], B. F. 395137, 112.

Aminophénol. Procédé de production du *p.*-AMINOPHÉNOL et de ses dérivés [*Act. Gesell.*], B. F. 397524, 207.

Anhydrométhylène. Procédé pour la production d'esters de l'acide ANHYDROMÉTHYLÈNE citrique [*Bayer*], B. F. 395447, 111.

Aniline. Procédé de production de l'ANILINE, de ses homologues et produits de substitution [*Act. Ges. Berlin*], B. F. 397485, 207.

Anthracène. Production de colorants rouges teignant sur cuve [*Badische*], B. F. 365920/9294, 63. — Production de colorants propres à servir comme pigments [*Badische*], B. F. 392859, 95. — Productions de couleurs de la série de l'ANTHRACÈNE [*F. Bayer*], B. F. 400653, 309. — Procédé de préparation de matières colorantes de la série de l'ANTHRACÈNE [*Meister*], B. F. 401306, 333. — Production de nouveaux composés ANTHRACÉNIQUES [*F. Bayer*], B. F. 399495, 308. — Production de composés ANTHRACÉNIQUES [*F. Bayer*], B. F. 400500, 309. — Production de composés ANTHRACÉNIQUES [*Bayer*], B. F. 372676/9714, 96. — Production de colorants de la série ANTHRACÉNIQUE teignant sur cuve [*Badische*], B. F. 399677, 63. — Production de nouveaux composés ANTHRACÉNIQUES [*Badische*], B. F. 357239/9312, 63. — Production d'une série de nouveaux dérivés de colorants de l'ANTHRACÈNE et leurs applications en teinture [*Badische*], B. F. 349531/10901, 373. — Procédé de production de nouveaux composés anthracéniques et les produits qui en dérivent [*F. Bayer*], B. F. 402741, 373. — Procédé de production de colorants de la série anthracénique teignant sur cuve et les produits qui en dérivent [*F. Bayer*], B. F. 403259, 373. — Procédé de production des nouveaux dérivés de la série de l'ANTHRACÈNE et les produits qui en résultent [*F. Bayer*], B. F. 403205, 373.

Anthraquinone. Procédé pour la production de nouveaux dérivés de la série de l'ANTHRAQUINONE [*Bayer*], B. F. 390157, 63. — Production de colorants teignant sur cuve [*Badische*], B. F. 495583, 143. — Procédé pour la production de dérivés de l'ANTHRAQUINONE halogénée [F. *Bayer*], B. F. 386599/10404, 308. — Production d'urées de la série de l'ANTHRAQUINONE [*Ind. Chim. Bâle*], B. F. 397444, 208.

Apprêts. Procédé et appareil pour humecter les bandes d'étoffes et les achever et leur donner le degré d'humidité usité dans l'industrie ainsi que le toucher moelleux [*O. Hermann*], B. F. 400166, 342. — Procédé pour brillanter les fibres textiles ou les fils d'origine animale ou végétale [*B. Bobitschek et J. de Sauverzac*], B. F. 400575, 343. — Nouveau procédé de charge, APPRÊT pour mousseline et autres tissus légers [*P.-F.-M.-A. Darand*], B. F. 395188, 119. — APPRÊT industriel pour tissus [*H. Wood-Wadsworth*], B. F. 391675, 119.

Arylamines. Procédé pour la préparation d'ARYLAMINES sodées [*Deutsche v. Roessler*], B. F. 392405, 93.

Azines. Colorants pour fibres animales et combinaisons, procédés et applications permettant d'obtenir ces colorants [*R. Vidal*], B. F. 391465, 61. — Procédé pour la production de couleurs de la série des AZINES [*Bayer*], B. F. 394357, 94.

Azoïques. Procédé de préparation d'acides amino-aryl-azimino-naphtol sulfoniques et de matières qui en dérivent [*Soc. Ind. Chim. Bâle*], B. F. 390223, 61. — Production de colorants mono-AZOÏQUES se prêtant particulièrement à la fabrication des laques [*Badische*], B. F. 391155, 62. — Procédé de préparation d'une matière colorante monoAZOÏQUE susceptible d'être appliquée notamment comme couleur consistante rouge bleu [*R. Merz*], B. F. 392914, 94. — Procédé pour la production de colorants directs de corps amino-AZOÏQUES et des acides dinitrostilbenzyl-disulfonique ou dinitro-dibenzyl-disulfonique [*Cassella*], B. F. 391475, 64. — Procédé de préparation de matières colorantes disAZOÏQUES secondaires allant du bleu au violet [*Kalle*], B. F. 392589, 94. — Nouveau colorant monoAZOÏQUE pour laques et ses applications industrielles [*R. Lauch*], B. F. 394754, 94. — Production de teintes orangées [*Badische*], B. F. 393580, 94. — Procédé pour la fabrication de colorants jaunes pour laine [*Sandoz*], B. F. 387245/9763, 94. — Production de nouvelles matières colorantes teignant sur mordant [*Bayer*], B. F. 395926, 140. — Procédé pour la préparation de colorants polyAZOÏQUES contenant, en position médiane, deux molécules d'acide ammophenylnaphtiminazoloxysulfonique ou d'acide ammophénylidihydronaphtiminazoloxysulfonique [*Cassella*], B. F. 396100, 141. — Production de matières colorantes AZOÏQUES tirant directement sur le coton [*Bayer*], B. F. 395960, 141. — Production de nouvelles matières colorantes AZOÏQUES teignant sur mordant [*Bayer*], B. F. 395824, 142. — Procédé de préparations de colorants monoAZOÏQUES [*Action. Gesell. Anilinfabrik*], B. F. 396672, 142. — Production d'une nouvelle matière colorante monoAZOÏQUE [*Bayer*], B. F. 396381, 142. — Production de colorants insolubles dans l'eau [*Badische*], B. F. 373575/10164, 207. — Procédé pour la production de matières colorantes tirant directement sur le coton [*Bayer*], B. F. 397613, 208. — Mode de production de nouvelles matières colorantes AZOÏQUES teignant sur mordant [*Bayer*], B. F. 397577, 208. — Production de nouveaux colorants AZOÏQUES [*Bayer*], B. F. 396649, 208. — Production de nouvelles matières colorantes AZOÏQUES teignant sur mordant [*Bayer*], B. F. 396833, 208. — Procédé de préparation d'une matière colorante AZOÏQUE rouge convenant spécialement pour la fabrication de laques [*Wulfing, Dahl et Cie*], B. F. 400691, 307. — Procédé de production de colorants chromatables rouges [*L. Cassella*], B. F. 398080, 208. — Procédé de fabrication de nouveaux colorants [*Meister*], B. F. 400590, 308. — Procédé pour la production de colorants chromatables [*Cassella*], B. F. 401548, 333. — Dérivés de l'acide *p*-phényleudiamine sulfonique, colorants monoAZOÏQUES qui en dérivent et procédé pour leur obtention [*Badische*], B. F. 308969, 307. — Procédé de fabrication de nouveaux colorants [*Meister*], B. F. 400590/10651/10652, 333. — Nouveau colorant monoAZOÏQUE, insoluble dans l'eau et destiné spécialement à la fabrication des laques [*Act. Gesel. für Anilin*], B. F. 399132, 308. — Procédé de production de nouveaux colorants monoAZOÏQUES [*Act. Gesell. für Aniline Fabrik*], B. F. 401006, 333. — Procédé de matières colorantes des AZOÏQUES et les produits qui en résultent [*F. Bayer*], B. F. 402208, 372. — Procédé de production de matières colorantes AZOÏQUES tirant directement sur coton et les colorants qui en dérivent [*F. Bayer*], B. F. 402126, 372. — Procédé pour la production de colorants jaunes et les produits qui en résultent [*F. Bayer*], B. F. 402200, 372. — Procédé de production de matières colorantes DIAZOÏQUES secondaires et les produits qui en résultent [*F. Bayer*], B. F. 402120, 372. — Procédé de production de colorants AZOÏQUES et produits qui en résultent [*F. Bayer*], B. F. 402030, 372. — Procédé de production de colorants mono-AZOÏQUES jaunes [*Act. Gesell.*], B. F. 401133, 372. — Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes AZOÏQUES et les produits qui en résultent [*F. Bayer*], 402546, 372.

Benzaldehyde. Procédé pour la séparation d'ortho et de parachlorobenzaldéhyde [*Meister*], B. F. 389750, 61.

Blanchiment. Procédé électro-chimique du BLANCHIMENT [*E.-A. Pouzenc*], B. F. 390891, 61. — Procédé de BLANCHIMENT [*Kirchhoff et Neirath*], B. F. 390154, 61. — Procédé de décreusage et de BLANCHIMENT [*Jean Vernier*], B. F. 398985, 311. — BLANCHIMENT des matières textiles écrues par la stéarine émulsionnée [*L. Lasbordes*], B. F. 395154, 311. — Procédé et appareil pour décreuser, BLANCHIR et teindre la soie [*Société Schmid*], B. F. 345173/10340, 311. — Perfectionnements aux cuves à rincer les écheveaux de fil et les pièces de tissus après le BLANCHIMENT ou la teinture [*L. Wallays*], B. F. 392128, 115.

Bois. Procédé de teinture, d'imprégnation et de conservation du BOIS par réaction chimique [*A. Jahn et Grünhut*], B. F. 402527, 376.

Borneols. Procédé pour la préparation de BORNÉOLS ou d'isobornéols ou de leurs éthers à partir du pinène [*G. Austerweil*], B. F. 392150, 93. — Procédé pour la transformation de BORNÉOLS et d'isobornéols en camphre [*G. Austerweil*], B. F. 392011, 93. — Préparation des éthers formiques de BORNÉOL et d'isobornéol et subséquemment du bornéol et du camphre à l'aide du chlorhydrate de pinène, des formiates et de l'acide formique [*O.-L.-A. Dubosc*], B. F. 370293/9489, 93.

Bornyl. Procédé de préparation de l'oxalate de BORNYL en partant du pinène et de l'acide oxalique anhydre [*Chem. v. E. Schering*], B. F. 393478, 93.

Bornylène. Procédé pour la préparation du BORNYLÈNE du pinène droit [*Kondakoro*], B. F. 397161, 207.

Cachou-tannique. Procédé pour la préparation d'un produit de condensation de la catéchine et de l'acide CACHOU-tannique [*Geigy*], B. F. 401108, 333.

Calandrage. Machine à CALANDRER [*W. Harrop et P. Farrel*], B. F. 402471, 376. — (Voy. *Impression*.)

Camphène. Procédé de production du CAMPHÈNE [*Action Gesell. für Anilinfabrik*], B. F. 396244, 139.

Camphre. Procédé de fabrication du CAMPHRE artificiel [*G.-A. Leroy*], B. F. 392182, 93. — Procédé de préparation du CAMPHRE en partant de l'essence de térébenthine [*A. Mayer*], B. F. 393504, 93.

Carbonates alcalins. Procédé de fabrication des CARBONATES ALCALINS [*L. Rivière*], B. F. 396548 10809, 371.

Cellulose. Procédé pour la préparation d'une CELLULOSE soluble [*P. Marius*], B. F. 401527, 333. — Procédé de fabrication de compositions stables contenant de la CELLULOSE [*C.-A.-L. Rouxeville*], B. F. 393310, 113. — Procédé pour la teinture de la CELLULOSE d'acétyle [*Sté Knoll et Cie*], B. F. 383636/10783, 373. — Procédé de préparation de solutions d'hydrates d'oxyde de cuivre ammoniacal colloïdal pour la fabrication des fils et filaments de CELLULOSE [*Sté le Crinoïd*], B. F. 401741, 373. — Procédé pour la fabrication de combinaisons formées de CELLULOSE [*L. Lederer*], B. F. 402072, 374. — Voy. *Soies artificielles*.

Cellulose nitrée. Nouveau dissolvant des CELLULOSES NITRÉES servant à la fabrication de produits artificiels, tels que fils, pellicules, tissus et plumes [*J.-M. de Sauverjac*], B. F. 402650, 374.

Colorants soufrés. Production de nouveaux COLORANTS SOUFRÉS de la série anthracénique [*Sté Ind. Chim.*], B. F. 403025, 373. — Procédé pour la production de nouveaux de colorants soufrés [*L. Cassella*], B. F. 401944, 372. — Procédé pour la production de dérivés de COLORANTS SOUFRÉS [*L. Cassella*], B. F. 401944, 372.

Colorants sulfurés. Procédé de production de nouveaux COLORANTS SULFURÉS [*Act. Gesel. Berlin*], B. F. 393187, 95. — Colorants teignant la fibre végétale sans mordants [*L. Haas*], B. F. 390715, 63. — Colorants teignant la fibre végétale sans mordants [*L. Haas*], B. F. 390715/9542, 95. — Colorants teignant la fibre végétale [*L. Haas*], B. F. 400022, 308. — Voir aussi *Impression*.

Couleurs basiques. Production de COULEURS BASIQUES [*Bayer*], B. F. 395793/10107, 209.

Cuir (Voy. *Peaux*.

Débouillissage. DÉBOUILLISSAGE de tissus teints et imprimés à l'aide de colorants pour cuve [*Badische*], B. F. 392868, 113. — Cuve à débouillir au large sous pression à circulation latérale pour tissus [*Sté An. de Saint-Julien*], B. F. 401690, 334.

Décreusage (Voy. *Blanchiment*.

Déraillage. Articulation des pinces de machines à DÉRAILLER [*J.-C. Richardier*], B. F. 403275, 376.

Dessins en couleurs. Procédé et appareil pour l'application de DESSINS EN COULEURS sur des étoffes ou des tissus tissés, feutrés, lifés, tricotés, etc., et sur les vêtements confectionnés avec des tissus en employant des échantillons ou patrons [*R. Gottlieb*], B. F. 399694, 312.

Eau oxygénée pure. Procédé pour la préparation des solutions d'EAU OXYGÉNÉE PURE [*O. Dony-Hénault*], B. F. 403294, 371.

Électrolyse. Procédé pour les réductions et oxydations de produits organiques par l'ÉLECTROLYSE [*H. Chaumat*], B. F. 393561, 93. — Procédé pour les réductions et oxydations de produits organiques par l'ÉLECTROLYSE [*H. Chaumat*], B. F. 393561/9894, 111.

Ensimage. Procédé pour émulsionner et saponifier les corps gras pour les rendre aptes à des applications telles que l'ENSIMAGE, la fabrication de certains savons et plus particulièrement le décreusage des matières textiles [*E. Lasbordes*], B. F. 400792, 333.

Epaillage. Procédé intensif d'ÉPAILLAGE chimique des laines et tissus de laine [*V. Floquet*], B. F. 402847, 376.

Essence de térébenthine. Procédé de fabrication de l'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE synthétique [*A. Poulverel*], B. F. 400180, 307.

Extraits tanniques. Procédé et appareils pour la production d'EXTRAITS TANNIQUES tinctoriaux et autres [*E. Texier*], B. F. 391306, 64. — EXTRAITS DE TANNINS organiques décolorés et procédé pour leur obtention [*R. E. W. Tillberg*], B. F. 395499, 111.

Formaldéhyde. Production de FORMALDÉHYDE gazeuse [*F. Bayer*], B. F. 366505/9296, 61.

Fibre textile. Procédé d'impression sur FIBRE TEXTILE [*Bayer*], B. F. 396983, 216.

Formique. Procédé de fabrication de l'acide FORMIQUE [*Société Eycken et Leroy*], B. F. 393526, 93.

Fourrures Voy. *Peaux. Teinture*).

Frangeage. Peigneuse mécanique pour FRANGER les tissus [*F. Strypstein*], B. F. 403219, 376.

Gallocyanines. Production de nouveaux leucodérivés de GALLOCYANINES anilidées [*Durand, Huguenin et Cie*], B. F. 394136, 94. — Production de produits de condensation des GALLOCYANINES avec l'ammoniaque [*Durand, Huguenin et Cie*], B. F. 391888, 94. — Production de nouvelles couleurs de la série des GALLOCYANINES [*Bayer*], B. F. 396564, 142. — Production de couleurs basiques [*Bayer*], B. F. 395793, 113. — Procédé pour la production de nouvelles GALLOCYANINES sulfoniques et les produits qui en resultent [*Bayer*], B. F. 399636, 307. — Procédé de préparation de nouvelles matières colorantes bleues et violettes dérivant de la GALLOCYANINE [*Sandoz*], B. F. 399799, 307. — Production de nouvelles couleurs de la série des GALLOCYANINES [*Bayer*], B. F. 396564/10585, 307.

Gaufrage. Machine à GAUFRER pour tissus à poils, velours [*Société Krefelder Apprelur*], B. F. 400754, 344.

Gommes (Voy. *Résine*).

Hydrogène. Catalyseur pour la fixation et la libération de l'hydrogène dans les combinaisons organiques [*Chem. fab. Schêrning*], B. F. 401876, 371.

Hydrosulfites. Préparation d'HYDROSULFITES en solution et à l'état solide [*Badische*], B. F. 293192/9874, 112. — Production d'HYDROSULFITES exempts d'eau et parfaitement stables [*Badische*], B. F. 354273/9860, 112. — Produit décolorant composé d'HYDROSULFITE de soude solide anhydre et de poudre de zinc [*Badische*], B. F. 401000, 333.

Hydrosulfureux. Procédé pour la production de sels alcalins de l'acide HYDROSULFUREUX [*Bayer*], B. F. 396636, 140.

Imperméabilisation. Procédé d'IMPERMÉABILISATION des tissus [*A. Emmerling*], B. F. 391932, 92. — Machine à IMPERMÉADILISER les tissus sur une face ou côté [*R. S. Mac. Elwee*], B. F. 394204, 116.

Imprégnation. Procédé d'IMPRÉGNATION rapide à froid des fibres végétales [*P. Hoffmann et E. Decaster*], B. F. 402041, 374.

Impression. Appareil de teinture pour le traitement du fil et des étoffes pour l'IMPRESSION sur chaînes et sur tissus, sous l'influence du vide et de la pression atmosphérique [*O. Albert*], B. F. 382120, 30. — Perfectionnements aux cylindres pour l'IMPRESSION, le gaufrage, le calandrage et opérations semblables nécessitant la pression de rouleaux [*W. Love*], B. F. 38163, 31. — Procédé et appareils pour l'IMPRESSION de tissus [*F. Rose*], B. F. 349138/9355, 61. — Procédé d'IMPRESSION du coton à l'aide des colorants soufrés [*Bayer*], B. F. 389590, 61. — Procédé d'IMPRESSION sur tissus [*Bayer*], B. F. 390979, 92. — Procédé de préparation des tissus par le tissage ou par l'IMPRESSION permettant d'obtenir des jupes ou articles non plissés imitant les plissés coniques [*A. C. E. Fred*], B. F. 390749, 92. — Procédé d'IMPRESSION en couleurs avec enlevages sur tissus mi-laine [*O. Osterseizer*], B. F. 396548, 144. — Procédé pour la préparation d'un rouleau d'IMPRESSION [*Weave-print C°*], B. F. 396332, 145. — Cylindre d'IMPRESSION en pierre artificielle applicable aux machines pour l'impression des tentures, de la toile cirée et du linoléum [*C. Jaek*], B. F. 395842, 146. — Nouveau système d'IMPRESSION en bronze (or et argent) et d'essuyage de ces impressions [*Chambon L.*], B. F. 395784, 147. — Production de couleurs d'IMPRESSION contenant, à l'état de dérivés leuconiques, des colorants teignant en cuve [*Société industrie chimique*], B. F. 400460, 312. — Procédé de fabrication du genre noir et rouge [*Meister*], B. F. 400698, 340. — Procédé pour l'impression de colorants sulfurés à l'aide de rouleaux en cuivre ou en laiton [*Ind. chim.*], B. F. 393893, 117. — Procédé d'obtention de planches de dessins pour l'IMPRESSION de velours-peluche, etc. [*A. Deutsch*], B. F. 401855, 374. — [*Badische*] 357462. — Add. 10966, 374. — Procédé pour produire en IMPRESSION des nuances bleues, violettes et lilas solides au lavage et à la lumière [*Sté ind. chimique*], B. F. 403018, 375. — Procédé pour produire des dessins et des effets de couleur sur les matières textiles [*Hubner J.*], B. F. 403303, 376. — (Voy. aussi *Débouillissage, Fibres textiles*).

Indanthrène. Sur une nouvelle fixation de l'INDANTHRÈNE sans passage à la vapeur [*Gustave Friedlander*], 283.

Indazines. Colorants pour fibres animales et combinaisons, procédés et applications permettant d'obteuir ces colorants [*Vidal R.*], B. F. 391455/10856, 373.

Indigo. Production de colorants halogénes teignant en cuve à la manière de l'INDIGO [*Soc. ind. chim. Bâle*], B. F. 372627/9288, 62. — Procédé de fabrication d'INDIGOS fortement bromés dérivant d'indigos dihalogénés [*Meister*], B. F. 394200, 95. — Procédé de fabrication d'INDIGOS dihalogénés fortement bromés [*Meister*], B. F. 394237, 95. — Procédé de fabrication d'INDIGO pentabromé [*Meister*], B. F. 392638, 95. — Procédé de transformation de l'INDIGO blanc et de ses produits de substitution en dérivés bromés contenant du brome facilement éliminable et de fabrication de produits de substitution bromés au moyen de ces dérivés [*Meister*], B. F. 393279, 95. — Préparation de la cuve d'INDIGO employée en teinturerie [*H. Chaumat*], B. F. 379041/9459, 114. — Procédé de préparation de produits de substitution bromés du bromo-naphtyl-INDIGO [*Meister*], B. F. 397751, 208. — Procédé de fabrication de matières colorantes rouges formant cuve [*Meister*], B. F. 397796, 208. — Production de colorants halogénés teignant encore à la manière de l'INDIGO [*Société ind. chim.*], B. F. 372627/10345, 308. — Production de dérivés poly-halogénés de l'INDIGO [*Badische*], B. F. 399285, 308. — Production d'INDIGOS halogénés et de produits inter-

médiaires servant à leur fabrication [*Badische*], B. F. 401506, 334. — Préparation à base des leucodérivés de colorants INDIGOTIQUES [*Badische*], B. F. 396794, 208. — Production de leuco-dérivés des colorants INDIGOTIQUES [*Badische*], B. F. 390455, 62. — Productions de nouveaux colorants teignant sur cuve [*Sté ind. chim.*], B. F. 402150, 373.

Isatine. Perfectionnements au procédé de fabrication au moyen de l'acide sulfureux de composés d'α-ISATINE anilide et de ses homologues [*C. Stephan et A. Rathgen*], B. F. 393085, 93.

Isobornyliques. Procédé de préparation d'éthers ISOBORNYLIQUES au moyen d'hydrates halogéniques de pinène [*L. Weilz*], B. F. 392247, 93.

Lactique. Procédé de fabrication de l'acide LACTIQUE concentré [*C. H. Bœhringer*], B. F. 401395, 333.

Lainage. Perfectionnement des machines à LAINER *J. Verrière*], B. F. 403348, 376.

Laines. Production de mélanges de LAINES solides à la lumière [*Cassella*], B. F. 388442, 9285, 60.

Laques. Produit de condensation propre à la production de LAQUES colorées [*Badische*], B. F. 396917, 208. — Procédé de fixation de LAQUES au chrome sur fibre textile à l'aide de chromate d'ammonium [*Bayer*], B. F. 391388, 61. — (Voy. *Azoïques*).

Matières grasses. Nouveaux dissolvants des MATIÈRES GRASSES et huiles essentielles et leurs procédés de fabrication [*Laroche et Juillard*], B. F. 401704, 372.

Mercerisage. Machines pour le MERCERISAGE de pièces de tissu soumises à une tension [*P. Hahn*], B. F. 401004, 336. — Procédé et appareil pour le MERCERISAGE des tissus [*Heberlein et Cie*], B. F. 399904, 341.

Naphtanthraquinone. Pigments à base de NAPHTANTHRAQUINONE et de ses dérivés [*Badische*], B. F. 400632, 309.

Nitrés. Procédé de production de dérivés O-NITRÉS des composés aminés de la série du benzène et du naphtalène [*Act. Gesel. Berlin*], B. F. 392006, 93.

Nitrobenzène. Fabrication de NITROBENZÈNE [*Saccharin Fab. A-G. v. Fahlberg et C.*], D. F. 401679, 333.

Outremers. Perfectionnements dans la fabrication des OUTREMERS artificiels [*Luciani et Battesti*], 285. — Perfectionnements dans la fabrication des OUTREMERS artificiels [*L.-E. Nottelle et Corblet*], 286. — Procédé de fabrication des OUTREMERS artificiels et dispositif permettant de les réaliser [*J. Luciani*], B. F. 400103, 307. — Dispositif pour la fabrication des OUTREMERS artificiels [*J. Luciani et V. Battesti*], B. F. 399211, 307. — Procédé de fabrication des OUTREMERS artificiels [*L.-E. Nottelle et Corblet*], B. F. 391780, 307. — Procédé de fabrication des OUTREMERS artificiels [*L.-E. Nottelle et M. Corblet*], D. F. 391779, 307. — Perfectionnement dans le matériel de fabrication des OUTREMERS [*L. Royer*], D. F. 403077, 372.

Oxazines. Production d'un nouveau colorant de la série des OXAZINES [*Bayer*], D. F. 391241, 62.

Oxydation. Nouvel OXYDANT et son procédé de fabrication [*Société électrolytique des acélates français*], B. F. 399937, 307. — Procédé pour OXYDER des composés organiques [*A. Shukoff*], B. F. 395662, 111.

Papier. Procédé pour la fabrication de PAPIER peint et machine pour son exécution [*F.-A. Brockhaus*], D. F. 402636, 376.

Paraaminophénylarsinique. Procédé pour la production de sels de mercure de l'acide PARAAMINOPHÉNYLARSINIQUE [*Bayer*], B. F. 396192, 139.

Para-phenylène-diamine. Procédé de production de la PARA-PHÉNYLÈNE-DIAMINE ainsi que de ses homologues et produits de substitution [*Act. Gesell.*], B. F. 399443, 207.

Peaux. Procédé de traitement des PEAUX, cuirs, fourrures, plumes, tissus et filés [*R. Vidal*], B. F. 391466, 92. — (*Vidal*) Add. 10857, 376. — (Voy. aussi *Teinture*).

Peinture. Couches de PEINTURE préservatrices [*F. Bayer*], D. F. 403103, 372.

Perlage. Appareil et machines qui permettent d'obtenir des PERLES et des gouttelettes sur les tissus, papiers et autres objets et les produits nouveaux qui en dérivent [*Renard P.-V.*], B. F. 403067, 376.

Phénols. Procédé de fabrication d'éthers composés des PHÉNOLS chlorés dans la chaîne latérale, ainsi que d'alcools oxybenzyliques, d'aldéhydes oxy-benzoïques et d'acides oxy-benzoïques [*Raschig F.*], B. F. 401845, 372.

Phénoxaziniques. Procédé de fabrication de dérivés PHÉNOXAZINIQUES [*Actien Gesell. für Anilinfabrik.*], B. F. 396514, 140.

Phénoxydialkylaminopropanols. Procédé pour l'obtention de PHÉNOXYDIALKYLAMINOPROPANOLS et leurs dérivés acidylés [*Etab. Poulenc et E. Fourneaux*], B. F. 395470, 111. — Procédé pour l'obtention des PHÉNOXYDIALKYLAMINOPROPANOLS et de leurs dérivés acidylés [*E. Poulenc frères et E. Fourneau*], B. F. 395470/9956, 139.

Pinène (Voy. *Bornylène, Borméol, Teinture isobornylique*).

Plumes. (Voy. *Peaux*).

Poils. (Voy. *Teintare*).

Purines. Procédé de production de nouveaux dérivés de la PURINE [*Bayer*], B. F. 393564, 93.

Pyrazolone. Procédé pour la fabrication de colorants jaunes pour laine [*Sandoz*], B. F. 387245/9331, 62. — Procédé pour la fabrication d'acides sulfoniques de naphtylPYRAZOLONE et de colorants azoïques qui en dérivent [*Bayer*], B. F. 391456, 62.

Ramie. Procédé pour empêcher la RAMIE et autres tissus de se mouiller par l'eau et pour les colorer de façon permanente dans l'emploi de teintures [*Vve Hart*], B. F. 402415, 376.

Resines. Nouveau procédé de condensation des aldéhydes et des phénols permettant d'obtenir de nouveaux produits remplaçant les RÉSINES et les gommes [*L. Helm*], B. F. 392395, 93. — Procédé pour la fabrication de produits de condensation de phénols et d'aldéhydes formiques, ressemblant à des RÉSINES [*Knoll et Cie*], B. F. 395657, 111.

Safranique. Production de dérivés triaminobenzéniques et de colorants de la série SAFRANIQUE [*Badische*], B. F. 392890, 94.

Sechage. Procédé et appareil de SÉCHAGE spécialement applicables aux bobines et canettes [*H. L'Huillier*], D. F. 397108, 210.

Soie. Procédé pour charger la SOIE ou la demi-soie en écheveaux ou en tissus [*F. Muller*], B. F. 395731, 118.

Soie artificielle. Procédé de fabrication de nouveaux produits cellulosiques formés ou façonnés [*La Soie artificielle*], B. F. 385083, 96. — Procédé d'obtention de fils de SOIE ARTIFICIELLE brillants et simples, en partant des collodions à l'acétone ordinaire ou autres [*Baullier et Lafais*], B. F. 392442, 112. — Procédé de traitement des fils artificiels obtenus au moyen de dissolution de cellulose ou autres matières analogues dans une solution ammoniacale d'un sel ou oxyde métallique [*P. Follet et G. Ditzler*], B. F. 395223, 113. — Procédé pour l'obtention de solutions stables d'oxyde cupro-ammoniacal [*Chem. Fob. Bettenhausen, Marquart et Schulz*], B. F. 399911, 307. — Procédé et appareil pour le filage des textiles artificiels à base de coton nitré [*Société des celluloses Planchon*], B. F. 399218, 309. — Procédé pour produire des dérivés solubles de la cellulose [*L. Lilienfeld*], B. F. 399460, 310. — Procédé de fabrication de dissolutions stables de cellulose pour l'obtention de fils artificiels [*P. Friedrich*], B. F. 400321, 311. — Procédé de récupération des dissolvants de la nitrocellulose [*Fab. de soie artificielle de Tubize*], B. F. 40262, 334. — Perfectionnements à la fabrication de la SOIE ARTIFICIELLE et principalement à celle de la soie artificielle au collodion acétonique [*C. Cordonnier, Wibaax*], B. F. 401343, 334. — Procédé de fabrication de dissolutions stables pour l'obtention de fils artificiels [*P. Friedrich*], B. F. 400321/10723, 334.

Stearine (Voy. *Blanchiment*).

Sthénosage. Procédé de renforcement des corps cellulosiques et albuminoïdes [*X. Eschalier*], B. F. 374724/9904, 112. — Procédé de renforcement des corps cellulosiques et albuminoïdes [*X. Eschalier*], B. F. 374724/10760, 373.

Stilbène. Procédé pour la fabrication d'un colorant jaune [*L. Cassella*], B. F. 401379, 334.

Sulfate de baryum. Procédé de fabrication industrielle du SULFATE DE BARYUM et des carbonates de baryum précipités [*Maistre*], B. F. 383758/10878, 375.

Sulfate ferreux. Procédé industriel pour séparer des cendres de pyrite une grande quantité des matériaux hétérogènes qu'elles contiennent pour les rendre complètement attaquables par l'acide sulfurique à 52° B. dans le but de préparer le SULFATE FERREUX et d'en séparer le cuivre si elles en contiennent [*H. Pezzolata*], B. F. 402930, 371.

Sulfate de sodium. Procédé de fabrication de SULFITE DE SODIUM et de chlorure d'ammonium [*Friedrich et Cie et F. Hirsch*], B. F. 402872, 371.

Sulfoxylique. Fabrication de l'acide SULFOXYLIQUE formaldéhyde à l'état indépendant [*J. Tay*], B. F. 391924, 93.

Tannin. (Voy. *Extrait*).

Tartrates. Procédé industriel de récupération des TARTRATES contenus dans les matières tartrifères [*G.-A.-Ude*], D. F. 402999, 15 mai-12 oct. 1909, 321.

Tartrique (acide). Procédé pour l'extraction des sels de potassium contenu dans les eaux résiduelles (eaux-mères du tartrate de calcium) des fabriques d'acide TARTRIQUE [*Alberti A.*], B. F. 402925, 371.

Teinture. Machine à TEINDRE les peaux [*Billaud, Fillias et Cie*], B. F. 381192, 54. — Machine à TEINDRE [*J.-M. Payne et G.-G. Wallace*], D. F. 390733, 55. — Appareil à mouvement alternatif du bain pour dégraisser, laver ou TEINDRE les matières textiles [*F. Deshayes*], B. F. 390895, 55. — Ap-

pareil a TEINDRE et à blanchir toutes matieres textiles en tous états, peignées, filées, en bobines ou en canettes [*H. Bodin et J. Gaudit*], B. F. 389713, 55. — Machine pour le traitement des matières textiles au moyen de liquides en circulation [*G. de Kenselaere*], B. F. 390663, 56. — Perfectionnements aux machines à TEINDRE [*Hussong Dyeing machine C°*], B. F. 390885, 58. — Dispositif pour la TEINTURE en bobines croisées par éjection de bains [*J.-B. Jacob et fils*], B. F. 390950, 60. — Perfectionnements apportés aux machines à TEINDRE les bobines Ryo, Soleil et similaires [*H. Kranlz*], B. F. 391008, 60. — Production de nuances vertes, olives et brunes en TEINTURE et en impression [*H. Schmid*], B. F. 392891, 91. — Procédé de TEINTURE [*Bayer*], B. F. 395679, 113. — Procédé pour la TEINTURE de fourrures, poils, plumes et articles semblables [*Meister*], B. F. 392228, 113. — Procédé et appareil pour le traitement des matières textiles par circulation des fluides [*R. Weiss*], B. F. 382357, 114. — Système d'appareil à TEINDRE les tissus au large [*A. Duverger et A. Hermini*], B. F. 392693, 116. — Perfectionnements aux machines à TEINDRE les tissus [*F. Schaw et The Wilefield Velvet and cord dyeing Company Ltd*], B. F. 394382, 117. — Procédé de décoration des tissus [*M. Raliguier et H. Pervilhac et C°*], B. F. 393412, 118. — Procédé de TEINTURE et d'impression [*Bayer*], B. F. 396451, 144. — Procédé de TEINTURE pour libres, filées à l'aide de liquides, de gaz, etc [*J.-O. Obermaier*], B. F. 376151, 145. — Procédé pour colorer superficiellement des corps artificiels ou naturels, tels que les tissus, le cuir artificiel et matieres analogues [*B. Polack*], B. F. 396299, 147. — Procédé et appareils pour TEINDRE des velours ou autres tissus à poil, au moyen de poudres colorées [*J.-M. Chareun*], B. F. 396996, 209. — Procédé et dispositif pour TEINDRE le fil en écheveau [*E. Esser et C°*], B. F. 397189, 211. — Dispositif pour la TEINTURE, le blanchiment et autres opérations équivaleutes des matieres textiles à bain circulatoire [*H. Schirp*], B. F. 397252, 212. — Machines à TEINDRE à cuindres indépendants [*C. Corron*], B. F. 397798, 213. — Procédé de TEINTURE [*Bayer*], B. F. 397659, 215. — Procédé pour TEINTURE des tissus mi-laine [*Cassella*], B. F. 397919, 216. — Fabrication d'un sel chimique applicable aux TEINTURES en noir solide, sur tous les genres de textiles en général [*F. Bertrand*], B.F. 400743, 309. — Machine à TEINDRE à mouvement de va-et-vient du bain [*L. Mascelli*], B. F. 386671 10478, 311. — Procédé pour l'application des divers colorants au soufre sur coton et fibres analogues sous toutes leurs formes accessibles à la TEINTURE [*F. Dupetit*], B. F. 399124, 311. — Procédé pour la production de TEINTES solides avec des colorants sulfurés dans des appareils en fer [*Cassella*], B. F. 401589, 335. — Appareil pour la TEINTURE des matieres filamenteuses [*L. Mascelli*], B. F. 384798 10479, 337 ; B. F. 384798 10504, 338. — Appareil de TEINTURE pour traits de laine peignée en écheveaux et en bobines de toutes especes [*H. Maly*], B. F. 401200, 335. — Système d'appareil à TEINDRE les tissus au large [*A. Duverger et A. Henrion*], B. F. 392693 10626, 336. — Appareil à circulation par le vide et la pression atmosphérique pour le traitement, dans leurs differentes phases de travail, de matieres quelconques [*L. Mascelli*], B. F. 399805, 339. — Voy. aussi *Débouillissage*.

Thiazines. Production de colorants de la série des THIAZINES [*Soc. Ind. Chim. Bâle*], B. F. 389654, 63.

Thioindigo. Procédé de production de couleurs rouges formant cuve [*Bayer*], B. F. 390352, 62. — Procédé de fabrication de matieres colorantes formant cuve [*Meister*], B. F. 390484, 62. — Procédé de fabrication de matières colorantes de la série des THIOINDIGOS [*Meister*], B. F. 389649, 62. — Procédé de fabrication de colorants rouges [*Meister*], B. F. 391017, 95. — Procédé de fabrication d'oxydes des colorants de la série des THIOINDIGOS [*Meister*], B. F. 399645, 308.

Tissus Voy. *Imperméabilisation*.

Tissu-liège. Procédé perfectionné de fabrication de TISSU-LIÈGE [*C. Poulet*], B. F. 402776, 376.

Tissus irisés. Procédé pour la production de TISSUS IRISÉS [*C. Grosse*], B. F. 396960, 216.

Tissus de laine. Procédé de fabrication de TISSUS DE LAINE pour obtenir en une seule teinture plusieurs tons dégradés [*E. Roussel*], B. F. 400588, 312.

Tragasol Perfectionnement à la fabrication de la gomme dite « TRAGASOL » [*C.-V. Greenwood*], B. F. 398022, 216.

Triphenylmethane. Production de colorants de la série du TRIPHÉNYLMÉTHANE susceptibles d'être chromés sur la fibre [*Soc. Ind. Chim. Bâle*], B. F. 391221, 63. — Colorants bleus au chrome de la série du TRIPHÉNYLMÉTHANE [*Geigy*], B. F. 384979 9500, 95.

Trizazoïques. Procédé pour a préparation de colorants TRIZAZOÏQUES [*Cassella*], B. F. 394491, 94.

Velours. Machines à lisser le VELOURS ou autres étoffes [*F. Schaw et Whilefield velvet... Cie Limited*], B. F. 402279, 376.

1841-89. — Tours imprimerie E. ARRAULT et C°.